

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-262022

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 2000-082523

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 23.03.2000

(72)Inventor : MIYABAYASHI TOSHIYUKI

(54) THERMOSETTING TWO-COMPONENT INK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a two-component ink which has no stickiness on a recording medium, especially on a nonabsorbent recording medium, after recording, exhibits an improved fixability of a colorant, is free from color mixing, and makes printing with a high image quality possible.

SOLUTION: The ink composition of the two-component ink contains polymer particles having functional groups reactive with a thermal curing agent; and the reaction liquid of the ink contains a flocculant (e.g. a polyvalent metal salt) and the thermal curing agent. Thus, when the ink is printed onto a recording medium and then heated, the stickiness of image parts is eliminated; the fixability of a colorant is improved; color mixing does not occur; and the image quality is further improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Heat-hardened type 2 liquid type ink which consists of reaction mixture which contains at least the flocculant which produces an aggregate when a coloring agent, a heat-curing agent, the polymer particle which has the functional group which reacts, water and the ink constituent which contains the water-soluble organic solvent at least, and this ink constituent are contacted, and is characterized by the thing of an ink constituent and reaction mixture for which either contains the heat-curing agent at least.

[Claim 2] Heat-hardened type 2 liquid type ink according to claim 1 which is the polymer particle of "the heat-curing agent and the functional group which reacts" which the polymer particle which has the aforementioned heat-curing agent and the functional group which reacts becomes from an epoxy group, an isocyanate machine, the amino group, a carboxyl group, a phenolic hydroxyl group, N-methylol machine, N-methylol ether machine, a -COOCO-machine, etc. which has at least one on a front face.

[Claim 3] Heat-hardened type 2 liquid type ink according to claim 1 or 2 which whose content of a polymer particle which has the aforementioned heat-curing agent and the functional group which reacts is 0.01 - 30 % of the weight, and has it in the range of 1-20 by the weight ratio to a coloring agent to the aforementioned ink constituent.

[Claim 4] Heat-hardened type 2 liquid type ink according to claim 1 to 3 whose minimum membrane formation temperature of the polymer particle which has the aforementioned heat-curing agent and the functional group which reacts is a thing 150 degrees C or less.

[Claim 5] Heat-hardened type 2 liquid type ink according to claim 1 to 4 whose particle size of the polymer particle which has the aforementioned heat-curing agent and the functional group which reacts is 400 micrometers or less.

[Claim 6] Heat-hardened type 2 liquid type ink according to claim 1 to 5 whose contact angle on the Teflon (registered trademark) board of the aqueous emulsion which water was made to distribute the polymer particle which has the aforementioned heat-curing agent and the functional group which reacts, and was prepared to 10 % of the weight of concentration is 70 degrees or more.

[Claim 7] Heat-hardened type 2 liquid type ink according to claim 1 to 6 whose surface tension of the aqueous emulsion which water was made to distribute the polymer particle which has the aforementioned heat-curing agent and the functional group which reacts, and was prepared to 35 % of the weight of concentration is more than 40×10^{-3} N/m (20 degrees C).

[Claim 8] Heat-hardened type 2 liquid type ink according to claim 1 to 7 whose polymer particle which has the aforementioned heat-curing agent and the functional group which reacts is what has core-shell structure.

[Claim 9] Heat-hardened type 2 liquid type ink according to claim 1 to 8 whose aforementioned coloring agent is a pigment.

[Claim 10] Heat-hardened type 2 liquid type ink according to claim 1 to 9 whose aforementioned flocculant is at least one of polyvalent metallic salt, the poly allylamine, and the poly allylamine derivatives.

[Claim 11] Heat-hardened type 2 liquid type ink according to claim 10 whose aforementioned polyvalent metallic salt is at least one of the nitrate of trivalent metals, such as bivalent metals, such as calcium, magnesium, barium, copper, zinc, and nickel, aluminum, iron, and chromium, or the carboxylates.

[Claim 12] A coloring agent, a heat-curing agent, and the polymer particle which has the functional group which reacts, the water and the ink constituent containing the water-soluble organic solvent that are characterized by providing the following, The record method which prints using the heat-hardened type 2 liquid type ink which consists of reaction mixture which contains at least the flocculant which produces an aggregate when this ink constituent is contacted, and is characterized by the thing of an ink constituent and reaction mixture for which either contains the heat-curing agent at least. The process which makes reaction mixture adhere on a record medium. The process which an ink constituent is made to adhere on a record medium, and records a picture. The process which washes the record

medium which reaction mixture and the ink constituent were made to adhere and was printed by the polar solvent. The process which heats the record medium after washing.

[Claim 13] The record method according to claim 12 that the process which makes the aforementioned ink constituent adhere on the aforementioned record medium is after the process which makes the aforementioned reaction mixture adhere on a record medium.

[Claim 14] The record method according to claim 12 that the process which makes the aforementioned ink constituent adhere on the aforementioned record medium is before the process which makes the aforementioned reaction mixture adhere on a record medium.

[Claim 15] The record method according to claim 12 to 14 which is the ink-jet record method that the process which makes the process and/or the aforementioned reaction mixture which make the aforementioned ink constituent adhere on the aforementioned record medium adhere on a record medium prints by making a drop breathe out and making it adhere to a record medium.

[Claim 16] The record method according to claim 12 to 15 that the aforementioned process to heat is a process heated at 70-180 degrees C.

[Claim 17] The record method according to claim 12 to 16 that the aforementioned record medium is the thing of non-absorptivity substantially to the aforementioned heat-hardened type 2 liquid type ink.

[Claim 18] The record method according to claim 12 to 17 that the front face of the aforementioned record medium is plastics, rubber, a metal, or a ceramic.

[Claim 19] The record object recorded by the record method according to claim 12 to 18.

[Claim 20] A coloring agent, a heat-curing agent, and the polymer particle which has the functional group which reacts, the water and the ink constituent containing the water-soluble organic solvent that are characterized by providing the following, The recording device which prints using the heat-hardened type 2 liquid type ink which consists of reaction mixture which contains at least the flocculant which produces an aggregate when this ink constituent is contacted, and is characterized by the thing of an ink constituent and reaction mixture for which either contains the heat-curing agent at least. A means to make reaction mixture adhere on a record medium. A means to make an ink constituent adhere on a record medium, and to record a picture. A means to wash the record medium which reaction mixture and the ink constituent were made to adhere and was printed by the polar solvent. A means to heat the record medium after washing.

[Claim 21] The recording device according to claim 20 which is the ink-jet recording mechanism with which a means to make the means and/or ink constituent which make reaction mixture adhere on a record medium adhere on a record medium, and to form a picture prints by making a drop breathe out and making it adhere to a record medium.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the record method which used record-medium and heat-curing type which "greasiness" is especially lost at an early stage after recording on non-absorptivity record medium, fixing nature of coloring agent improves, and there is no color mixture, and can obtain good quality of image 2 liquid type ink, and its ink.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as for a water-color-ink constituent, what made water the principal component and contained wetting agents, such as a coloring component and a glycerol, in this is common. Moreover, the thing which the record medium used for a water-color-ink constituent can generally absorb an ink constituent to some extent, and a coloring agent can be made to permeate, for example, paper etc., is used. As the record method which prints using a water-color-ink constituent, the ink-jet record method attracts attention in recent years. The ink-jet record method is the record method which the globule of an ink constituent is made to fly and prints by making it adhere to a record medium.

[0003] On the other hand, when performing printing and paint to the record medium which does not absorb water-color-ink constituents, such as plastics and a metal, fundamentally, the solvent system ink constituent and paint which generally used the organic solvent (especially lipophilic property) are used. A solvent system ink constituent and a paint are excellent in fixing nature, scuff resistance, endurance, etc., when printing to the record medium of non-absorptivity. However, the thing of an organic solvent of a certain kind may show toxicity to animals and plants. Therefore, cautions are required for the use, abandonment, etc., and it is inconvenient to handling in many cases.

[0004] If a water-color-ink constituent is used even when carrying out printing and paint to a non-absorptivity record medium, it can be called a desirable thing from a safety aspect, an environmental side, and which expedient point of use. However, in printing to a non-absorptivity record medium, it is required that the coloring agent component of a water-color-ink constituent should be firmly fixed to a record intermediation body surface. For that purpose, it is required that it should be short, the time to fixing, i.e., the drying time. In order to improve the fixing nature to the record medium of a coloring agent, the proposal which adds polymer to a water-color-ink constituent is made. It is thought that this polymer is established on a record medium in a coloring agent as a binder.

[0005] the ink which made JP,62-1426,B distribute a pigment and a polymer emulsion in water as an ink constituent containing polymer for example -- JP,55-157668,A -- water -- the ink using the polymer emulsion is proposed like [that distributing a pigment in insoluble polymer emulsion dispersion liquid uses the emulsion which has specific film formation temperature for JP,1-217088,A] JP,3-60068,A and JP,4-18462,A Moreover, the proposal of aquosity dispersed-system pigment ink which used a macromolecule dispersant and the water-soluble organic solvent is made by JP,56-147859,A, JP,56-147860,A, and JP,4-5703,A.

[0006] The proposal that the high-definition color picture which does not have color bleeding highly [picture concentration] is obtained is made by using it combining the color ink which, on the other hand, contains the surfactant or permeability solvent, and salt which give permeability at least as the ink-jet record method, and the black ink thickened or condensed by operation with this salt (JP,6-106735,A). That is, suppose that a good picture is acquired by printing using the 2 liquid type ink of the first liquid containing the salt, and an ink constituent. Moreover, the ink-jet record method printed using 2 liquid type ink in addition to this is also proposed (for example, JP,3-240557,A, JP,3-240558,A).

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It was observed that "greasiness" may produce him in a printing side when this invention person prints to a record medium, especially a non-absorptivity record medium by the ink-jet record

method using the 2 liquid type ink which consists of the above reaction mixture and an ink constituent. And when were investigated about the cause of the "greasiness" and a glycerol, a diethylene glycol, etc. were used as an organic solvent and a wetting agent into an ink constituent, since the contained polymer particle did not solidify easily after film-izing, the knowledge of "greasiness" arising was carried out.

[0008] When a glycerol, a diethylene glycol, etc. are used as an organic solvent and a wetting agent into an ink constituent, this invention person by promoting hardening after film-izing of the polymer particle in a printing side While promoting that "greasiness" of a printing side is lost, the fixing nature of a coloring agent improves, there is no color mixture, and good quality of image can be obtained, i.e., film-izing in a printing side The ink constituent of the polymer particle content which gave thermosetting for promoting hardening after film-izing at the well, and the reaction mixture of flocculant content were used, the record medium after printing was washed by the polar solvent, and the knowledge of subsequently being solvable by carrying out heat hardening of the printing side after washing was carried out.

[0009] The places which this invention is made based on the above-mentioned knowledge, and are made into the purpose are offering the 2 liquid type ink which the printing side of a record medium, especially a non-absorptivity record medium solidifies at an early stage, "greasiness's" is lost, the fixing nature of a coloring agent improves, and there is no color mixture, and can obtain good quality of image, and offering the record method using the 2 liquid type ink.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The ink constituent and polyvalent metallic salt which this invention made contain the polymer particle which has a heat-curing agent and the functional group to which it reacts at an ink constituent, By washing of the reaction mixture containing polyamine and the flocculant which consists of at least one of polyamine derivatives make either come to contain a heat-curing agent at least, and using printing and the polar solvent, and subsequent heating The 2 liquid type ink which can promote film-izing of a printing side and hardening attains the above-mentioned purpose.

[0011] Namely, the heat-hardened type 2 liquid type ink concerning this invention "A coloring agent, a heat-curing agent, and the polymer particle which has the functional group which reacts, water and the ink constituent which contains the water-soluble organic solvent at least, It is a characterizing [it / when this ink constituent is contacted, it consists of reaction mixture which contains at least the flocculant which produces an aggregate, and]-by thing of ink constituent and reaction mixture for which either contains heat-curing agent at least" (claim 1) thing.

[0012] "Moreover, the record method concerning this invention, a coloring agent, a heat-curing agent, and the polymer particle which has the functional group which reacts, water and the ink constituent containing the water-soluble organic solvent, It consists of reaction mixture which contains at least the flocculant which produces an aggregate when this ink constituent is contacted. The process which it is [process] the record method which prints using the heat-hardened type 2 liquid type ink characterized by the thing of an ink constituent and reaction mixture for which either contains the heat-curing agent at least, and makes reaction mixture adhere on a record medium, It is a having [it]-process [which washes the record medium which the process which an ink constituent is made to adhere on a record medium, and records a picture, and reaction mixture and an ink constituent were made to adhere, and was printed by the polar solvent], and process which heats record medium after washing" (claim 12) thing.

[0013] Moreover, the record object concerning this invention is what "is characterized by what was recorded by the above-mentioned record method" (claim 19).

[0014] "Moreover, the recording device concerning this invention, a coloring agent, a heat-curing agent, and the polymer particle which has the functional group which reacts, water and the ink constituent containing the water-soluble organic solvent, It consists of reaction mixture which contains at least the flocculant which produces an aggregate when this ink constituent is contacted. A means to be the recording device which prints using the heat-hardened type 2 liquid type ink characterized by the thing of an ink constituent and reaction mixture for which either contains the heat-curing agent at least, and to make reaction mixture adhere on a record medium, It is a having [it]-means [to wash the record medium which a means to make an ink constituent adhere on a record medium, and to record a picture, and reaction mixture and an ink constituent were made to adhere, and was printed by the polar solvent], and means to heat record medium after washing" (claim 20) thing.

[0015]

[Embodiments of the Invention] The ink constituent used in this invention contains the heat-curing agent at least if needed with a heat-curing agent, the polymer particle (henceforth "a thermosetting polymer particle") which has the functional group which reacts, a coloring agent, water, and the water-soluble organic solvent. When an ink constituent performs monochrome printing in this invention, a black ink constituent is meant, and in performing color printing further, depending on the case, it considers as a yellow ink constituent, a Magenta ink constituent and a cyano ink

constituent, and the thing that means a black ink constituent further at a color ink constituent and a concrete target. [0016] As long as the thermosetting polymer particle contained in an ink constituent is polymer in which has at least one and "the heat-curing agent and the functional group which reacts" which consists of an epoxy group, an isocyanate machine, the amino group, a carboxyl group, a phenolic hydroxyl group, N-MECHIRORU machine, an N-MECHIRORU ether machine, a -COOCO-machine, etc. carry out a polymerization to the front face of a polymer particle by heating under existence of a heat-curing agent, what thing is sufficient as it. For example, the poly (meta) acrylic ester, a styrene-(meta) acrylic-ester copolymer, A styrene-MAREINSAN copolymer, a styrene-itaconic-acid ester copolymer, Polyvinyl acetate, polyester, polyurethane, a polyamide, an ethylene vinylacetate copolymer, An ethylene-(meta) acrylic-ester copolymer, polyethylene, polypropylene, On the front face of the particle currently formed from polystyrene etc., an epoxy group, an isocyanate machine, It is the thing of "the heat-curing agent and the functional group which reacts" which consists of the amino group, a carboxyl group, a phenolic hydroxyl group, N-MECHIRORU machine, an N-MECHIRORU ether machine, a -COOCO-machine, etc. which has at least one. The thermosetting polymer particle contained in an ink constituent has the effect which promotes the fixing nature to the record intermediation body surface of a coloring agent according to an interaction with the polyvalent metallic salt in the reaction mixture mentioned later, the poly allylamine, and the poly allylamine derivative.

[0017] A thermosetting polymer particle can be obtained by introducing "a heat-curing agent and the functional group which reacts" into the front face of the polymer particle obtained according to the well-known emulsion polymerization, for example. That is, a polymer particle can be obtained by carrying out the emulsion polymerization for example, of the unsaturation vinyl monomer (unsaturation vinyl monomer) in underwater [the polymerization catalyst and the emulsifier were made to exist], and in case it is the polymerization, it may present a polymerization with the unsaturation vinyl monomer which has a heat-curing agent and the functional group which reacts together, and it may be made it to carry out a graft to the functional group of a polymer particle later. Thus, it can obtain by introducing "a heat-curing agent and the functional group which reacts" into the front face of a polymer particle. As an unsaturation vinyl monomer, the acrylic-ester monomers generally used by the emulsion polymerization, methacrylic-ester monomers, aromatic vinyl monomers, vinyl-ester monomers, vinyl cyanide compound monomers, halogenation monomers, olefin monomers, and diene monomers are mentioned.

[0018] Before a thermosetting polymer particle is heated for hardening, it is desirable that membranes are formed completely, and for the reason, it is more desirable than the heating temperature for hardening to have the low minimum membrane formation temperature (preferably 150 degrees C or less). As for a thermosetting polymer particle, it is desirable that it is what has the minimum membrane formation temperature below a room temperature, and it is more preferably desirable that it is what has the minimum membrane formation temperature of 20 degrees C or less most preferably 25 degrees C or less. If film formation of a thermosetting polymer particle can carry out below at a room temperature, since membrane formation-ization of a printing side will advance automatically and the fixing nature to the record medium of a coloring agent will be promoted in the printed record medium below at a room temperature, without needing heating and a dryness means, it is desirable. Here, the "minimum membrane formation temperature" casts thinly the aquosity dispersion liquid which water was made to distribute a thermosetting polymer particle and were obtained on metal plates, such as aluminum, and when temperature is raised, it means the minimum temperature in which a transparent continuation film is formed. In the temperature field below the minimum membrane formation temperature, it becomes powdered white.

[0019] If "membrane formation nature" makes the water component of these aquosity dispersion liquid remove when water is made to distribute a thermosetting polymer particle and it considers as the gestalt of aquosity dispersion liquid, it means that a polymer coat is formed. When the ink constituent with which this thermosetting polymer particle was added makes water and the aquosity organic solvent remove, it will have the property in which a polymer coat is formed similarly. This polymer coat bears the role firmly fixed to a record intermediation body surface in the coloring agent component in an ink constituent. It is thought that the picture excellent in scuff resistance and water resistance is realizable with this.

[0020] the content of the thermosetting polymer particle in an ink constituent -- an ink constituent -- receiving -- 0.01 - 30% of the weight of the range -- desirable -- 5 - 30% of the weight of the range -- it is -- moreover, a coloring agent -- receiving -- a weight ratio -- the range of 1-20 -- it is the range of 2-10 preferably When there is a problem that fixing nature with it is not obtained and it exceeds 30 % of the weight, there is a problem of the fall of the defect of regurgitation stability and clogging reliability. [sufficient when the content is less than 0.01 to an ink constituent] Moreover, when there is a problem that sufficient fixing nature is not obtained to a coloring agent when it is less than one in a weight ratio and 20 is exceeded, there is a problem of the fall of the defect of regurgitation stability and clogging reliability. Moreover, the particle diameter of a thermosetting polymer particle has desirable about 400nm or less, and it is about 5-300nm more preferably. Moreover, according to the desirable mode of this invention, it is

desirable that the contact angle on the Teflon board of the aqueous emulsion which made water distribute a resin emulsion particle at 10 % of the weight of concentration is 70 degrees or more. Furthermore, it is desirable that the surface tension of the aqueous emulsion which made water distribute a resin emulsion particle at 35 % of the weight of concentration is 40×10^{-3} N/more than m (40 dyne/cm, 20 degrees C).

[0021] As for a thermosetting polymer particle, it is desirable that it is what has a carboxyl group on the front face, and has high reactivity with a divalent-metal salt further. As for a thermosetting polymer particle, what contains the structure which has the structure where the bridge was constructed by the cross-linking monomer which has two or more double bonds in which a polymerization is possible, including the structure originating in the unsaturation vinyl monomer which has a carboxyl group one to 10% of the weight, and originates in a cross-linking monomer 0.2 to 4% of the weight is desirable. By use of the cross-linking polymer which carried out copolymerization of the cross-linking monomers which have still more preferably two [or more] or more double bonds [three] in which a polymerization is possible, and carried out three-dimensions bridge formation on the occasion of a polymerization, a nozzle plate front face becomes unable to be able to get wet further easily due to an ink constituent, flight deflection can be prevented more, and regurgitation stability can be raised more.

[0022] As a thermosetting polymer particle, the thing of simple grain child structure and the thing which has the core-shell structure which consists of the core section and the shell section surrounding it can be used. In here, "core-shell structure" means "the form to which two or more sorts of polymer from which composition differs carries out phase separation, and exists in a particle." Therefore, the shell section may cover not only the form that has covered the core section completely but a part of core section. Moreover, a part of shell section polymer may form the domain etc. in a core particle. Furthermore, you may further already have further the multilayer structure containing the layer from which composition differs of three or more layers above in the middle of the core section and the shell section.

[0023] Generally the polymer particle of core-shell structure is manufactured by the emulsion polymerization of a multi-stage story etc. by well-known technique. For example, it can manufacture by the method currently indicated by JP,4-76004,A. As an example of the unsaturation vinyl monomer used for a polymerization, the above-mentioned thing is mentioned similarly.

[0024] Although it may be mixed with other components of an ink constituent as a particle, after a thermosetting polymer particle's making water distribute a thermosetting polymer particle preferably and making it into the gestalt of a polymer emulsion, being mixed with other components of an ink constituent is desirable.

[0025] A polymer emulsion can be obtained by carrying out the emulsion polymerization of the monomer which has the functional group which reacts to a heat-curing agent underwater with an emulsifier if needed. As a monomer which has a heat-curing agent and the functional group which reacts, glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, N-methylol acrylamide, a methacrylic acid, an acrylic acid, an itaconic acid, beta-acryloyloxyethyl hydrogen succinate, etc. are mentioned.

[0026] The coloring agents contained in an ink constituent may be any of a color and a pigment. In lightfastness and a waterproof field, it is desirable that it is a pigment. Moreover, it is also possible to use a pigment and a color together. The content of the coloring agent in an ink constituent has about 0.5 - 25 desirable % of the weight, and it is about 2 - 15 % of the weight more preferably.

[0027] Especially a pigment is not limited but can use both an inorganic pigment and an organic pigment. In addition to titanium oxide and an iron oxide, as an inorganic pigment, the carbon black manufactured by well-known methods, such as the contacting method, the fur nest method, and thermal **, can be used. Moreover, as an organic pigment, azo pigments (an azo lake pigment, insoluble azo pigment, a disazo condensation pigment, chelate azo pigment, etc.), a phthalocyanine pigment (a copper-phthalocyanine pigment, non-metal phthalocyanine pigment), condensation polycyclic pigments (peri non an anthraquinone system pigment, a perylene pigment, a pigment, a Quinacridone pigment, a dioxazine pigment, a thioindigo pigment, an isoindolinone pigment, a kino FURARON pigment, etc.), color lakes (a basic dye type lake, acid-dye type lake, etc.), a nitro pigment, an oximido pigment, 10 micrometers or less are desirable still more desirable, and the particle size of a pigment is 0.1 micrometers or less.

[0028] As carbon black used especially as black ink Mitsubishi Chemical 2300 [No.] and No. -- 900, MCF88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8 and MA100, and No.2200B etc. -- made in Colombia Raven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, and Raven700 etc. -- Regal 400R by Cabot Corp., and Regal 330R, Regal 660R, and Mogul L, Monarch700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, and Monarch 1400 etc. -- Degussa Color Black FW1 and Color Black FW2 and Color Black FW2V, Color Black FW18, and Color Black FW200 and Color Black S150, Color Black S160, and Color Black S170, Printex35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black4A, and Special Black 4 etc. -- it can be used As a pigment used for yellow ink C. I. Pigment Yellow 1, C. I. Pigment Yellow 2, C. I. Pigment Yellow 3, C. I. Pigment Yellow 12, and C. I. Pigment Yellow 13 and C. I. Pigment Yellow 14C and C. I. Pigment Yellow

16 and C.I.Pigment Yellow 17 and C.I.Pigment Yellow 73 and C.I.Pigment Yellow 74, C.I.Pigment Yellow 75, C.I.Pigment Yellow 83, C.I.Pigment Yellow 93, C.I.Pigment Yellow 95, C.I.Pigment Yellow 97, and C.I.Pigment Yellow 98 and C.I.Pigment Yellow 114, C.I.Pigment Yellow 128, C.I.Pigment Yellow 129, C.I.Pigment Yellow 151, and C.I.Pigment Yellow 154 grade are mentioned. moreover, as a pigment used for Magenta ink C. I.Pigment Red 5, C.I.Pigment Red 7, C.I.Pigment Red 12, and C.I.Pigment Red 48 (calcium), C. I.Pigment Red 48(Mn) C.I.Pigment Red 57 (calcium), C. I.Pigment Red 57:1, C.I.Pigment Red 112, C.I.Pigment Red 123, C.I.Pigment Red 168, C.I.Pigment Red 184, and C.I.Pigment Red 202 etc. -- it is mentioned As a pigment used for cyano ink C. I.Pigment Blue 1, C.I.Pigment Blue 2, C.I.Pigment Blue 3, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:34, and C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigment Blue 60, C.I.Vat Blue 4, and C.I.Vat Blue 60 are mentioned.

[0029] As for a pigment, it is desirable to add in ink as pigment dispersion liquid distributed in the aqueous medium with the dispersant. The dispersant used for generally preparing pigment dispersion liquid as a dispersant used for preparing pigment dispersion liquid, for example, a macromolecule dispersant, and a surfactant can be used. In addition, what the surfactant contained in these pigment dispersion liquid will function also as a surfactant of an ink constituent will be in mind at this contractor. Naturally-occurring polymers are mentioned as a desirable example of a macromolecule dispersant, and celluloses, such as alginic-acid derivative; methyl celluloses, such as glucosides; alginic acid and propylene glycol alginate, such as protein; gum arabic, such as glue, gelatin, GAZEIN, and albumin, and a tragacanth gum, an alginic-acid triethanolamine, and an ammonium alginate, a carboxymethyl cellulose, a hydroxyethyl cellulose, and an ethyl hydroxy cellulose, etc. are mentioned as the example. [, such as natural rubber; SABONIN,] A synthetic macromolecule is mentioned as a desirable example of a macromolecule dispersant.

Furthermore, polyvinyl alcohol A polyvinyl-pyrrolidones, polyacrylic-acid, and acrylic-acid-acrylic nitril copolymer, An acrylic-acid potassium-acrylic nitril copolymer, a vinyl acetate-acrylic-ester copolymer, Acrylic polymer, such as an acrylic-acid-acrylic-ester copolymer; A styrene-acrylic-acid copolymer, A styrene-methacrylic-acid copolymer, a styrene-methacrylic-acid-acrylic-ester copolymer, Styrene-acrylic polymer, such as a styrene-alpha-methyl-styrene-acrylic-acid copolymer and a styrene-alpha-methyl-styrene-acrylic-acid-acrylic-ester copolymer; A styrene-maleic-acid copolymer, A styrene maleic anhydride copolymer, a vinyl naphthalene-acrylic-acid copolymer, A vinyl naphthalene-maleic-acid copolymer and a vinyl acetate-ethylene copolymer, Vinyl acetate system copolymers and those salts, such as a vinyl acetate-fatty-acid vinyl ethylene copolymer, a vinyl acetate-maleate copolymer, a vinyl acetate-crotonic-acid copolymer, and a vinyl acetate-acrylic-acid copolymer, are mentioned. In these, the copolymer of a monomer with especially a hydrophobic radical and a monomer with a hydrophilic radical and the polymer which consists of a monomer which had the hydrophobic radical and the hydrophilic radical in the molecular structure are desirable.

[0030] As a color, various colors usually used for ink-jet record, such as direct dye, acid dye, the food color, basic dye, a photoreaction nature color, a disperse dye, a vat dye, a solubilized vat dye, and a reaction disperse dye, can be used.

[0031] As for the solvent of an ink constituent, it is desirable that it is what makes a principal component water and a water-soluble organic solvent. A water-soluble organic solvent is a low-boiling point organic solvent preferably, and a methanol, ethanol, n-propyl alcohol, iso-propyl alcohol, n-butanol, a sec-butanol, a tert-butanol, an iso-butanol, n-pentanol, etc. are raised as the desirable example. Especially monohydric alcohol is desirable.

[0032] Moreover, an ink constituent may also contain the wetting agent which consists of a high-boiling point organic solvent further. As an example of such a high-boiling point organic-solvent agent, ethylene glycol, a diethylene glycol, A triethylene glycol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, A propylene glycol, a butylene glycol, 1 and 2, 6-hexane triol, A thioglycol, a hexylene glycol, a glycerol, trimethylolethane, Polyhydric alcohol, such as a trimethylol propane; Ethylene glycol monoethyl ether, An ethylene glycol monobutyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, A diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, The TORIECHIEREN glycol monomethyl ether, the triethylene-glycol monoethyl ether, The alkyl ether of polyhydric alcohol, such as the triethylene-glycol monobutyl ether; a urea, 2-pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, 1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone, a triethanolamine, etc. are raised.

[0033] It is desirable that the boiling point uses a water-soluble organic solvent 180 degrees C or more also in this. As for use of a water-soluble organic solvent 180 degrees C or more, the boiling point brings water retention and a wettability to an ink constituent. Consequently, even if it keeps an ink constituent for a long period of time, there is neither condensation of a coloring agent nor elevation of viscosity, and outstanding preservation stability can be realized. Furthermore, even if it leaves it in the state of opening (state where the room temperature is describing air), the ink constituent which maintains a fluidity and redispersible over a long time is realizable. Furthermore, high regurgitation stability is acquired in the ink-jet record method, without the blinding of a nozzle arising at the time of the reboot under printing or after printing discontinuation.

[0034] The boiling point as an example of a water-soluble organic solvent 180 degrees C or more ethylene glycol (boiling point: -- the inside of below 197 degree-C; parenthesis shows the boiling point) -- A propylene glycol (187

degrees C), a diethylene glycol (245 degrees C), A pentamethylene glycol (242 degrees C), a trimethylene glycol (214 degrees C), 2-butene-1, 4-diol (235 degrees C), 2-ethyl -1, 3-hexandiol (243 degrees C), the 2-methyl -2, 4-pentanediol (197 degrees C), and N-methyl-2-pyrrolidone (202 degrees C) 1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone (257-260 degrees C), 2-pyrrolidone (245 degrees C), A glycerol (290 degrees C), tripropylene glycol monomethyl ether (243 degrees C), A dipropylene-glycol monoethyl glycol (198 degrees C), the dipropylene-glycol monomethyl ether (190 degrees C), A dipropylene glycol (232 degrees C), the triethylene-glycol monomethyl ether (249 degrees C), A tetraethylene glycol (327 degrees C), a triethylene glycol (288 degrees C), The diethylene-glycol monobutyl ether (230 degrees C), a diethylene glycol monoethyl ether (202 degrees C), and the diethylene-glycol monomethyl ether (194 degrees C) are mentioned. Especially, that whose boiling point is 200 degrees C or more is desirable. these water-soluble organic solvents are independent -- or two or more sorts can use it, mixing The content of these water-soluble organic solvents is about 0.5 - 40 % of the weight preferably to an ink constituent, and is 2 - 20 % of the weight more preferably.

[0035] An ink constituent can contain sugar. Addition of sugar brings about a wettability. As an example of sugar, a monosaccharide, a disaccharide, oligosaccharide (a trisaccharide and a tetrasaccharide are included), and polysaccharide are raised, and a glucose, a mannose, a fructose, a ribose, a xylose, arabinose, a galactose, an aldonic acid, a glucitol, a (sorbitol), a maltose, a cellobiose, a lactose, a sucrose, a trehalose, a maltotriose, etc. are raised preferably. Here, polysaccharide means the sugar of a wide sense and suppose that it uses for the meaning containing the matter which exists in natures, such as an alginic acid, alpha-cyclodextrin, and a cellulose, widely. Moreover, as a derivative of these saccharides, it is reducing-sugar [(for example, sugar-alcohol () expressed with general formula $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (it is here and the integer of $n=2-5$ is expressed), oxidization sugar, amino acid (for example, an aldonic acid, a uronic acid, etc.), a thiosugar, etc. are raised.)] of said saccharide. Especially sugar-alcohol is desirable and a maltitol, a sorbitol, etc. are mentioned as an example. ***** of these saccharides has about 0.1 - 40 desirable % of the weight, and it is about 1 - 30 % of the weight more preferably.

[0036] As for an ink constituent, it is desirable to contain the third class amine. The third class amine brings about a wettability and brings about a good picture. As an example of the third class amine, a trimethylamine, a triethylamine, a triethanolamine, a dimethylethanolamine, a diethyl ethanolamine, a TORISO propenol amine, a butyl diethanolamine, etc. are mentioned. these are independent -- or it may be mixed and used The addition to the ink constituent of these third class amine has about 0.1 - 10 desirable % of the weight, and it is 0.5 - 5 % of the weight more preferably.

[0037] An ink constituent can contain a surfactant further. The same thing as the surfactant used in manufacture of the above-mentioned pigment dispersion liquid as an example of a surfactant can be used. In addition, in order to raise preservation stability, it is also possible to add pH regulator, antiseptics, an antifungal agent, etc. to an ink constituent if needed.

[0038] The reaction mixture used in this invention contains a flocculant. If this flocculant contacts the aforementioned ink constituent, it will generate an aggregate. As a flocculant, distribution and/or the dissolution state of the pigment in the aforementioned ink constituent, a thermosetting polymer particle, etc. are destroyed, and as long as it has the operation which makes it condense, arbitrary compounds can be used. As an example of a flocculant, polyvalent metallic salt, the poly allylamine, and the poly allylamine derivative can be mentioned. As polyvalent metallic salt, a meltable salt can be mentioned to water, such as carboxylic acids, such as the acetic acid of trivalent metals, such as bivalent metals, such as calcium, magnesium, barium, copper, zinc, and nickel, aluminum, iron, and chromium, butanoic acid, formic acid, a propionic acid, an isobutyric acid, a valeric acid, an isovaleric acid, or a pivalic acid, a nitrate, and a halogenide. As the poly allylamine and a poly allylamine derivative, it is meltable in water and the cation system macromolecule which carries out an electric charge to plus underwater can be mentioned. Also in these, the salt of calcium and magnesium is desirable in respect of pH of reaction mixture, and the quality of the printed matter obtained.

[0039] it may be suitably determined in the range from which printing quality and the effect which is clogging prevention are acquired, and the concentration in the reaction mixture of these polyvalent metallic salt is about 0.1 - 40 % of the weight, and is about 5 - 25 % of the weight more preferably

[0040] As for reaction mixture, it is desirable to contain the polyol other than polyvalent metallic salt, the poly allylamine, and the poly allylamine derivative. Here, the vapor pressure in 20 degrees C of this polyol is 0.01 or less mmHgs, and the addition is 1.0-5.0 preferably one or more in a weight ratio to polyvalent metallic salt. Furthermore, the addition to the reaction mixture of this polyol is about 10 - 30 % of the weight preferably [that it is 10 % of the weight or more] and more preferably.

[0041] As a desirable example of a polyol, polyhydric-alcohol, for example, glycerol, diethylene-glycol, triethylene-glycol, 1,5-pentanediol, 1, and 4-butanediol etc. is mentioned. Furthermore, as a desirable example of a polyol, sugar, for example, a monosaccharide, a disaccharide, oligosaccharide (a trisaccharide and a tetrasaccharide are included),

and polysaccharide are raised, and a glucose, a mannose, a fructose, a ribose, a xylose, arabinose, a galactose, an aldonic acid, a GURUSHI seal, a sorbitol, a maltose, a cellobiose, a lactose, a sucrose, a trehalose, a maltotriose, etc. are raised preferably.

[0042] These polyols may be added as two or more mixture, even if added independently. When added as two or more mixture, the addition is made or more into one by the weight ratio to polyvalent metallic salt as the sum total.

[0043] As for reaction mixture, it is desirable to contain the wetting agent which consists of a high-boiling point organic solvent. A high-boiling point organic solvent prevents dryness of reaction mixture. As a desirable example of a high-boiling point organic solvent, although it laps also with the aforementioned polyol in part Ethylene glycol, a diethylene glycol, a triethylene glycol, A polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a propylene glycol, A butylene glycol, 1 and 2, 6-hexane triol, a thioglycol, Polyhydric alcohol, such as a hexylene glycol, a glycerol, trimethylolthane, and a trimethylol propane; Ethylene glycol monoethyl ether, An ethylene glycol monobutyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, A diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, The TORIECHIEREN glycol monomethyl ether, the triethylene-glycol monoethyl ether, The alkyl ether of polyhydric alcohol, such as the triethylene-glycol monobutyl ether, a urea, 2-pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, 1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone, a triethanolamine, etc. are raised. According to the desirable mode of this invention, reaction mixture is included combining the triethylene-glycol monobutyl ether and a glycerol, and its bird clapper is desirable. Although especially the addition of a high-boiling point organic solvent is not limited, it is about 0.5 - 40 % of the weight preferably to reaction mixture, and is about 2 - 20 % of the weight more preferably.

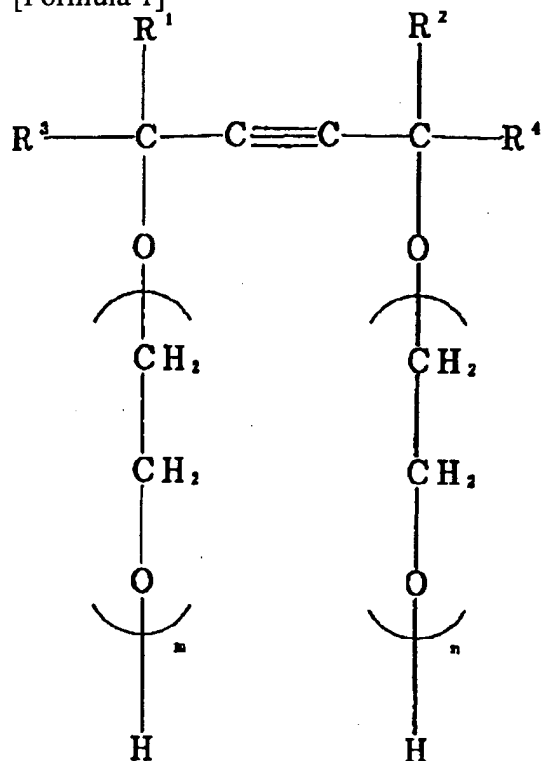
[0044] As for reaction mixture, it is desirable to contain the low-boiling point organic solvent. As a desirable example of the low-boiling point organic solvent, a methanol, ethanol, n-propyl alcohol, iso-propyl alcohol, n-butanol, a sec-butanol, a tert-butanol, an iso-butanol, n-pentanol, etc. are raised. Especially monohydric alcohol is desirable. The low-boiling point organic solvent has the effect which shortens the drying time of ink. The addition of the low-boiling point organic solvent has 0.5 - 10 desirable % of the weight, and it is 1.5 - 6% of the weight of a range more preferably.

[0045] As for reaction mixture, it is desirable to contain the penetrating agent. As a penetrating agent, the low-grade alkyl ether of polyhydric alcohol, such as alcohols, such as various surfactants, such as an anionic surfactant, a cation nature surfactant, and an amphoteric surface active agent, a methanol, ethanol, and iso-propyl alcohol, an ethylene glycol monomethyl ether, a diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene-glycol monobutyl ether, the propylene-glycol monobutyl ether, and the dipropylene-glycol monobutyl ether, etc. is raised.

[0046] Furthermore, it is more desirable to use the compound expressed with the following formula (4) and/or the lower-alcohol ether of polyhydric alcohol as a penetrating agent.

[0047]

[Formula 1]



(The inside of a formula, $0 \leq m+n \leq 50$, and R1, R2, R3 and R4 are alkyl groups independently)

There are specifically ORUFINY, SAFI Norian 82, SAFI Norian 440, SAFI Norian 465, SAFI Norian 485 (all manufacture : Air Products and Chemicals, Inc.), etc. as a typical thing of a compound expressed with the above-mentioned formula. These may be independent or may be ****(ed) two or more kinds.

[0048] As for reaction mixture, it is desirable to contain the triethanolamine for pH adjustment. When a triethanolamine contains, the content has about 0 - 2.0 desirable % of the weight.

[0049] A heat-curing agent contains in an above-mentioned ink constituent and/or above-mentioned reaction mixture. As a heat-curing agent, the compound which has a carboxyl group, a hydroxyl group, an amino group, etc. is mentioned to the polymer particle which has an epoxy group on a front face to the polymer particle which has the compound which has a carboxyl group, a hydroxyl group, etc. to polymer particles which have an isocyanate machine on a front face, such as a fatty amine, an aromatic amine, and organic 2 basic acid anhydride, N-methylol machine, or N-methylol ether machine on a front face. Although the content of a heat-curing agent is selected by the kind of heat-curing agent, the kind of the thermosetting above-mentioned polymer, its amount used, etc. In containing in an ink constituent, it receives hardening of thermosetting polymer about at a complement, for example, the amount of thermosetting polymer. although 0.01-5 should just come out comparatively, when it contains in reaction mixture, reaction mixture must select on a record medium in consideration of the rate of the portion which laps with an ink constituent

[0050] The record method concerning this invention is the method of recording a picture on a record medium using the heat-hardened type 2 liquid type ink which consists of an above-mentioned ink constituent and above-mentioned reaction mixture, and has the process which makes reaction mixture adhere on a record medium, the process which an ink constituent is made to adhere on a record medium, and record a picture, the process which wash a record medium by the polar solvent after two front processes, and a heating process after a washing process.

[0051] Both the method to which any may be the point, namely, reaction mixture is made to adhere as sequence of making reaction mixture and an ink constituent adhering to a record medium after printing the method and ink constituent which make reaction mixture adhere to a record medium, and make an ink constituent adhere to this record medium after that, and the method of mixing reaction mixture and an ink constituent just before the adhesion or to immediately after further can be performed suitably.

[0052] You may be which mode of the method of making reaction mixture adhere only to the place to which an ink constituent is made to adhere alternatively about adhesion in the record medium of reaction mixture, and the method of making reaction mixture adhere to the whole record medium. Although the former can hold down the consumption of reaction mixture to necessary minimum and is economical, a certain amount of precision is required of the position to which both reaction mixture and an ink constituent are made to adhere. On the other hand, although a demand of the precision of the adhesion position of reaction mixture and an ink constituent is eased compared with the former, the latter may make a lot of reaction mixture adhere to the whole record medium, and may be disadvantageous from a viewpoint of a drying property. Therefore, it may be determined in consideration of the combination of an ink constituent and reaction mixture whether to adopt which method.

[0053] The record method usually used in the printing industry and the paint industry is possible for a means to make reaction mixture adhere to a record medium, and a means to make an ink constituent adhere to a record medium, for example, they are desirable. [of the ink-jet record method which direct injection, spraying, an application, an imprint, etc. are raised and prints by making a record medium breathe out a drop preferably]

[0054] In the record method concerning this invention, although washed after the process which makes reaction mixture adhere on a record medium, and the process which an ink constituent is made to adhere on a record medium, and records a picture, washing is performed using a polar solvent. Specifically, by the polar solvent, it rinses and washes away, and it is immersed or those combination performs a record medium or its front face. Washing can be performed continuously or intermittently during printing. As a polar solvent to be used, the coloring component fixed to the record medium does not exfoliate, but it is water-soluble, and a thing with safety is desirable. concrete -- five or less water; carbon number alcohol -- preferably Lower alcohols, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, and propyl alcohol; the sulfoxide expressed with formula $R(R') S=O$ (among a formula) R and R' -- respectively -- the shape of a straight chain, and a five or less branched-chain carbon number alkyl group -- preferably five or less sulfoxide; carbon number amines, such as dimethyl sulfoxide and a diethyl sulfoxide, -- preferably low-grade aliphatic primary amines, such as a monomethylamine, an ethylamine, propylamine, an isopropylamine, a butylamine, an amyl amine, and a hexylamine, -- preferably low-grade aliphatic secondary amines, such as a JIMERU amine, a diethylamine, a dipropyl amine, and diisopropylamine, -- low-grade amine; or those mixture;, such as a trimethylamine and a triethylamine, are mentioned preferably [, such as a low-grade aliphatic tertiary amine,] Especially a desirable polar solvent is water also

in these. Subsequently, although not limited especially, a means by which heating in a short time is performed is [that heating heats the portion in which the picture by the ink constituent on a record medium is formed at least, and should just be performed by the method that the polymerization of a thermosetting polymer particle is made to occur although heated] desirable. The heating temperature of the portion in which the picture on a record medium is formed is about 50-180 degrees C, and is suitably selected according to the kind of record medium, the kind of heat-hardened type polymer, etc.

[0055] A means for the recording device concerning this invention to be equipment which records a picture on a record medium using the heat-hardened type 2 liquid type ink which consists of an above-mentioned ink constituent and above-mentioned reaction mixture, and to make reaction mixture adhere on a record medium, It has a means to make an ink constituent adhere on a record medium, and to record a picture, a means to wash a record medium by the polar solvent, and a means to heat the portion in which the picture by the ink constituent on a record medium is formed at least. That it is a direct heating means for a heating means not to be limited as long as the portion in which the picture on a record medium is formed can be heated, but to contact a record medium, and to heat it can also be an indirect heating means not to contact a record medium by irradiating infrared radiation, microwave (electromagnetic wave which has maximum-wave length in about 2,450MHz), etc., or spraying hot blast etc., but to heat. Moreover, when heating by the indirect heating means, it can also heat from one from the image formation side side of a record medium, or the rear-face side of a record medium of fields.

[0056] The gestalt of 1 operation of the recording device which starts this invention below is explained using a drawing. Drawing 1 is drawing showing the outline of the composition of the gestalt of 1 operation of the recording device concerning this invention. It is conveyed by the recording mechanism 3 equipped with a means for a record medium 2 to make the means and ink constituent to which reaction mixture is made to adhere adhere from the record-medium source of supply 1, and to form a picture, for example, an ink-jet recording mechanism, and in this recording mechanism 3, the front face of a record medium 2 adheres to reaction mixture and an ink constituent, and printing is given. Subsequently to the soaping-machine styles 4, such as water spray equipment, the record medium 2 with which printing was given is sent, and receives washing processing there. A record medium 2 is dried and heated by the heating mechanisms 5, such as a hot blast spraying mechanism, after washing. Heat-treatment is performed at the temperature which is a grade by which hardening is promoted in the portion in which the picture on a record medium is formed. The record medium 2 which received heat-treatment is conveyed and contained by the record article stowage 6.

[0057] As for the record medium used in this invention, the thing of non-absorptivity is substantially used suitably to an ink constituent. When an ink constituent is made to adhere to a record medium, saying "it is non-absorptivity substantially to an ink constituent", in time for several seconds, a record medium with which an ink constituent does not permeate a record medium at all is meant. As an example of the record medium which can apply the ink-jet record method by this invention A polyethylene terephthalate, a polycarbonate, polystyrene, poly (meta) acrylate, Polyvinyl acetate, an AS resin, a ACS resin, a polyamide, polyurethane, Natural rubber, a Butadiene Styrene, a nitrile rubber, chloroprene rubber, The sheet plastic which makes a base material a polyisoprene, isobutylene isoprene rubber, the poly ape phon, ABS plastics, a polyvinyl chloride, etc., The record medium which carried out metal coating processing to a surface of metal or nonmetallic base materials, such as brass, iron, aluminum, SUS, and copper, by technique, such as vacuum evaporationo The record medium which consists of the so-called ceramic material which calcinated the material of the record medium with which a water-repellent finish etc. was made, and minerals at the elevated temperature is mentioned to fiber front faces on which resin coating etc. was made by making paper into a base material, such as a record medium and cloth.

[0058]

[Example] Next, this invention is not limited by the following examples, although the example of this invention is given with the example of comparison and this invention is explained concretely.

[0059] The temperature up was carried out to 70 degrees C, having taught 900g of ion exchange water to <adjustment of a heat-hardened type polymer emulsion>, and thermosetting polymer emulsion 1 agitator, a rotary flow capacitor, dropping equipment, and the reaction solution equipped with the thermometer, and carrying out a nitrogen purge to them under stirring. Inside ** was kept at 70 degrees C, and 2g of potassium persulfate was added as a polymerization initiator, and it was beforehand dropped continuously in the reaction container after the dissolution at 70g of ion exchange water, and 1.0g of sodium lauryl sulfates, having emulsification covered [styrene 53g, butyl acrylate 59g, glycidyl methacrylate 48g, and / that added t-dodecyl-mercaptan 0.16g to stirring-ization, and produced it as a regulator further] them for 1 hour. Digestion of 1 hour was performed after the dropping end. Then, the emulsification object which added styrene 79g, butyl acrylate 80g, and t-dodecyl-mercaptan 0.16g to stirring-ization, and produced it was beforehand dropped at 70g [of ion exchange water], 1.0g [of RARURIRU sodium sulfates], and acrylamide 1g

over 1 hour continuously in the reaction container. Digestion of 1 hour was performed after the dropping end. Then, the solution which dissolved 2g of ammonium persulfates in 20g of ion exchange water as a polymerization initiator was added in the reaction container, and styrene 298g, butyl acrylate 297g, 29g of methacrylic acids, and the emulsification object that produced t-dodecyl-mercaptan 0.65g in addition to the bottom of stirring were continuously dropped at 300g [of ion exchange water], 2g [of sodium lauryl sulfates], and acrylamide 16g over 3 hours in the reaction container further beforehand. Digestion of 3 hours was performed after the dropping end. After cooling the obtained aquosity emulsion to ordinary temperature, ion exchange water and aqueous ammonia were added and it prepared to 40 % of the weight of solid contents, and pH 8. As for the obtained aquosity emulsion, the polymer particle had core-shell structure, and the half-life [in / a reaction with 24 degrees C, surface tension 57×10^{-3} N/m (58 dyne/cm), the contact angle of 90 degrees, 0.09 micrometers of particle diameters, and Mg^{2+} ion / in the minimum membrane formation temperature] was 80 seconds.

[0060] - The temperature up was carried out to 70 degrees C, having taught 900g of ion exchange water to thermosetting polymer emulsion 2 agitator, a rotary flow capacitor, dropping equipment, and the reaction solution equipped with the thermometer, and carrying out a nitrogen purge to them under stirring. Inside ** was kept at 70 degrees C, and 2g of potassium persulfate was added as a polymerization initiator, and it was beforehand dropped continuously in the reaction container after the dissolution at 70g of ion exchange water, and 1.0g of sodium lauryl sulfates, having emulsification covered [styrene 53g, butyl acrylate 59g, glycidyl methacrylate 48g, and / that added t-dodecyl-mercaptan 0.16g to stirring-ization, and produced it as a regulator further] them for 1 hour. Digestion of 1 hour was performed after the dropping end. Then, the emulsification object which added styrene 79g, butyl acrylate 80g, and t-dodecyl-mercaptan 0.16g to stirring-ization, and produced it was beforehand dropped at 70g [of ion exchange water], 1.0g [of RARURIRU sodium sulfates], and acrylamide 1g over 1 hour continuously in the reaction container. Digestion of 1 hour was performed after the dropping end. Then, the solution which dissolved 2g of ammonium persulfates in 20g of ion exchange water as a polymerization initiator was added in the reaction container, and the emulsification object which produced styrene 298g, butyl acrylate 297g, 29g [of methacrylic acids], and ethylene glycol dimethacrylate 10g and t-dodecyl-mercaptan 0.65g in addition to the bottom of stirring was continuously dropped at 300g [of ion exchange water], 2g [of sodium lauryl sulfates], and acrylamide 16g over 3 hours in the reaction container further beforehand. Digestion of 3 hours was performed after the dropping end. After cooling the obtained aquosity emulsion to ordinary temperature, ion exchange water and aqueous ammonia were added and it prepared to 40 % of the weight of solid contents, and pH 8. As for the obtained aquosity emulsion, the polymer particle had core-shell structure, and the half-life [in / a reaction with 24 degrees C, surface tension 58×10^{-3} N/m (58 dyne/cm), the contact angle of 108 degrees, 0.09 micrometers of particle diameters, and Mg^{2+} ion / in the minimum membrane formation temperature] was 10 seconds.

[0061] - The temperature up was carried out to 70 degrees C, having taught 900g of ion exchange water to thermosetting polymer emulsion 3 agitator, a rotary flow capacitor, dropping equipment, and the reaction solution equipped with the thermometer, and carrying out a nitrogen purge to them under stirring. Inside ** was kept at 70 degrees C, and 2g of sodium persulfates was added as a polymerization initiator, and it was beforehand dropped continuously in the reaction container after the dissolution at 70g of ion exchange water, and 0.5g of sodium lauryl sulfates, having emulsification covered [styrene 53g, butyl acrylate 59g, glycidyl methacrylate 48g, and / that added t-dodecyl-mercaptan 0.16g to stirring-ization, and produced it as a regulator further] them for 1 hour. Digestion of 1 hour was performed after the dropping end. Then, the emulsification object which added styrene 79g, butyl acrylate 80g, and t-dodecyl-mercaptan 0.16g to stirring-ization, and produced it was beforehand dropped at 70g [of ion exchange water], 0.5g [of sodium lauryl sulfates], and acrylamide 1g over 1 hour continuously in the reaction container. Digestion of 1 hour was performed after the dropping end. Then, the solution which dissolved 2g of ammonium persulfates in 20g of ion exchange water as a polymerization initiator was added in the reaction container, and the emulsification object which produced styrene 298g, butyl acrylate 297g, 29g [of methacrylic acids], and ethylene glycol dimethacrylate 10g and t-dodecyl-mercaptan 0.65g in addition to the bottom of stirring was continuously dropped at 300g [of ion exchange water], 2g [of sodium lauryl sulfates], and acrylamide 16g over 3 hours in the reaction container further beforehand. Digestion of 3 hours was performed after the dropping end. After cooling the obtained aquosity emulsion to ordinary temperature, ion exchange water and aqueous ammonia were added and it prepared to 40 % of the weight of solid contents, and pH 8. As for the obtained aquosity emulsion, the polymer particle had core-shell structure, and the half-life [in / a reaction with 24 degrees C, surface tension 55×10^{-3} N/m (55 dyne/cm), the contact angle of 92 degrees, 0.18 micrometers of particle diameters, and Mg^{2+} ion / in the minimum membrane formation temperature] was 3620 seconds.

[0062] Inside ** was heated to 70 degrees C, having added the potassium persulfate 0.5 weight section and the pure water 80 weight section to the <polymer emulsion X which does not have heat-curing agent and functional group

which reacts> agitator, the thermometer, the reflux condenser, and the flask that offered the tap funnel, and dissolving and stirring. On the other hand, the following component was mixed and stirred and the emulsification object was prepared. It was dropped gradually, having covered this emulsification object in the above-mentioned flask for 3 hours using the tap funnel, and the emulsion polymerization was performed. Ammonia was added to the obtained polymer emulsion, it prepared to pH 8, and the minimum membrane formation temperature obtained the specified substance [in / a reaction with 67 mN/m, the contact angle of 88 degrees, and Mg ion / a mean particle diameter and / in surface tension] of half-life 70sec at about 20 degrees C by 40 % of the weight of solid contents. / 150nm

| | | |
|----|-----------|--------|
| 組成 | アクリルアミド | 20重量% |
| | スチレン | 435重量% |
| | ブチルアクリレート | 475重量% |
| | メタクリル酸 | 30重量% |

[0063] The ink constituent which consists of composition of the <manufacture of ink constituent> following was prepared. Manufacture was performed in the following way. A pigment, a dispersant, and water were mixed and it was made to distribute in a sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with a glass bead (the diameter of 1.7mm, the amount of 1.5 times of mixture (weight)). Then, the glass bead was removed and pigment dispersion liquid were prepared. Subsequently, the ink solvent was gradually carried out under liquid, having mixed the solvent except a pigment and a dispersant and stirring the above-mentioned pigment dispersion liquid as an ink solvent, and it stirred in ordinary temperature for 20 minutes. It filtered with the 5-micrometer membrane filter, and considered as the ink constituent for ink-jet record.

[0064]

<Ink constituent 1> Carbon black MA 7 (Mitsubishi Chemical make) 5 % of the weight Styrene-acrylic-acid copolymer (dispersant) 1 % of the weight Thermosetting polymer emulsion 1 (as the concentration of a thermosetting polymer particle) 5 % of the weight Glycerol 15 % of the weight Ion exchange water Residue [0065]

<Ink constituent 2> Carbon black MA 7 (Mitsubishi Chemical make) 5 % of the weight Styrene-acrylic-acid copolymer (dispersant) 1 % of the weight Thermosetting polymer emulsion 2 (as the concentration of a thermosetting polymer particle) 5 % of the weight Glycerol 15 % of the weight Ion exchange water Residue [0066]

<Ink constituent 3> C.I. pigment black 1 5 % of the weight Styrene-acrylic-acid copolymer (dispersant) 1 % of the weight Thermosetting polymer emulsion 3 (as the concentration of a thermosetting polymer particle) 5 % of the weight Glycerol 15 % of the weight Ion exchange water Residue [0067]

<Ink constituent 4> (ink constituent which does not contain the polymer particle which has a heat-curing agent and the functional group which reacts)

Carbon black MA 7 (Mitsubishi Chemical make) 5 % of the weight Styrene-acrylic-acid copolymer (dispersant) 1 % of the weight Glycerol 15 % of the weight Ion exchange water Residue [0068]

<Ink constituent 5> Carbon black MA 7 (Mitsubishi Chemical make) 5 % of the weight Styrene-acrylic-acid copolymer (dispersant) 1 % of the weight Polymer emulsion X 5 % of the weight Glycerol 15 % of the weight Ion exchange water Residue [0069]

<Color ink set 1> <Cyanogen ink 1> C.I. pigment cyanogen 15:3 3 % of the weight Styrene-acrylic-acid copolymer (dispersant) 1 % of the weight Thermosetting polymer emulsion 1 (as the concentration of a thermosetting polymer particle) 3 % of the weight Diethylene glycol 10 % of the weight Ion exchange water Residue <Magenta ink 1> C.I. pigment red 122 3 % of the weight Styrene-acrylic-acid copolymer (dispersant) 1 % of the weight Thermosetting polymer emulsion 1 (as the concentration of a thermosetting polymer particle) 3 % of the weight Glycerol 10 % of the weight Diethylene glycol 5 % of the weight Ion exchange water Residue <Yellow ink 1> C.I. pigment yellow 74 3 % of the weight Styrene-acrylic-acid copolymer (dispersant) 1 % of the weight Thermosetting polymer emulsion 1 (as the concentration of a thermosetting polymer particle) 3 % of the weight Glycerol 10 % of the weight Ion exchange water Residue [0070]

<Color ink set 2> <Cyanogen ink 2> C.I. pigment cyanogen 15:3 3 % of the weight Styrene-acrylic-acid copolymer (dispersant) 1 % of the weight Thermosetting polymer emulsion 2 (as the concentration of a thermosetting polymer particle) 3 % of the weight Diethylene glycol 10 % of the weight Ion exchange water Residue <Magenta ink 2> C.I. pigment red 122 3 % of the weight Styrene-acrylic-acid copolymer (dispersant) 1 % of the weight Thermosetting polymer emulsion 2 (as the concentration of a thermosetting polymer particle) 3 % of the weight Glycerol 10 % of the weight Diethylene glycol 5 % of the weight Ion exchange water Residue <Yellow ink 2> C.I. pigment yellow 74 3 % of the weight Styrene-acrylic-acid copolymer (dispersant) 1 % of the weight Thermosetting polymer emulsion 2 (as the concentration of a thermosetting polymer particle) 3 % of the weight Glycerol 10 % of the weight Ion exchange water

Residue [0071] <Manufacture of reaction mixture> reaction mixture was prepared according to the following composition.

<Reaction mixture 1> A magnesium nitrate and 6 hydrate 25 % of the weight ARUMA tex H700 (heat-curing agent) (Mitsui Chemicals) 5 % of the weight (mixture of a hexamethylenetetramine and water)

Triethylene-glycol monochrome butyl ether 5 % of the weight Glycerol 10 % of the weight Ion exchange water

Residue [0072]

<Reaction mixture 2> A magnesium nitrate and 6 hydrate 25 % of the weight ARUMA tex H700 (heat-curing agent) (Mitsui Chemicals) 5 % of the weight (mixture of a hexamethylenetetramine and water)

Diethylene glycol 15 % of the weight Ion exchange water Residue [0073]

<Reaction mixture 3> (reaction mixture which does not make a curing agent contain)

A magnesium nitrate and 6 hydrate 25 % of the weight Triethylene-glycol monobutyl ether 5 % of the weight Glycerol 10 % of the weight Water Residue [0074] After using the ink constituent and reaction mixture of examples 1-6 and the

<examples 1-10 of comparison> above for the following table 1 in the combination of the ink constituent of a publication, and reaction mixture and printing them on the aluminium sheet using the recording device of this invention, it rinsed bywater, it had at the hot-air-drying furnace, and heat-treated at 120 degrees C. To the record object, color bleeding and the examination about fixing nature were performed by the following test method, and the result was shown in Table 1.

[0075]

[Table 1]

| | ブラック インク | カラーインク セット | 反応液 | 評価 1 | 評価 2 | 評価 3 |
|--------|-------------|---------------|-----|------|------|--------|
| 実施例 1 | 1 | 1 | 1 | A | A | べとつきなし |
| 実施例 2 | 2 | 1 | 1 | A | A | べとつきなし |
| 実施例 3 | 3 | 1 | 1 | A | A | べとつきなし |
| 実施例 4 | 1 | 2 | 2 | A | A | べとつきなし |
| 実施例 5 | 2 | 2 | 2 | A | A | べとつきなし |
| 実施例 6 | 3 | 2 | 2 | A | A | べとつきなし |
| 比較例 1 | 1 | 1 | 3 | A | B | べとつきあり |
| 比較例 2 | 2 | 1 | 3 | A | B | べとつきあり |
| 比較例 3 | 3 | 1 | 3 | A | B | べとつきあり |
| 比較例 4 | 1 | 2 | 3 | A | B | べとつきあり |
| 比較例 5 | 2 | 2 | 3 | A | B | べとつきあり |
| 比較例 6 | 3 | 2 | 3 | A | B | べとつきあり |
| 比較例 7 | 4 | 1 | 1 | A | C | べとつきあり |
| 比較例 8 | 4 | 2 | 1 | A | C | べとつきあり |
| 比較例 9 | 5 | 1 | 1 | A | C | べとつきあり |
| 比較例 10 | 5 | 2 | 1 | A | C | べとつきあり |

[0076] About <evaluation 1:color bleeding evaluation> printed matter, mixture of the uneven color in a color boundary was evaluated by the criteria of the following [viewing].

A: There was no color mixture and the boundary was clear.

B: Color mixture arose slightly.

C: Mixture of a color occurred in the shape of a mustache.

D: The color was mixed, so that a color boundary did not clarify.

[0077] < evaluation 2: It heated for 10 minutes at 120 degrees C in the hot-air-drying furnace on the fixing nature evaluation > printed matter front face of the ink by heat hardening. After heating, the printing side of printed matter was strongly ground against the pencil of 4H, and the following criteria estimated the sticking tendency of ink.

A: There was no ablation of ink.

B: There was ablation of ink slightly.

C: Ink exfoliated completely.

[0078] Existence evaluation 3 of "greasiness" : The ink constituent and reaction mixture of the printing surface drying-property evaluation above are used for the above-mentioned table 1 in the ink constituent of a publication, and the combination of reaction mixture. After printing on an aluminium sheet using the recording device of this invention, the soaping-machine style was driven, and after carrying out washing processing, the drying property on the front face of printing of the record object through the heating mechanism and the record object which does not drive a soaping-

machine style and which let the heating mechanism pass, without the **, i.e., do not carry out washing processing, was observed.

[0079] It is clearer than Table 1 that the examples' 1-6 of this invention the outstanding effect that "greasiness" is lost, the fixing nature of a coloring agent improves as compared with the example 1 of comparison or 10, there is no color mixture, and picture quality is improved further is done so.

[0080]

[Effect of the Invention] To the ink constituent in 2 liquid type ink as this invention was described minutely above By making thermosetting polymer contain, making reaction mixture contain flocculants, such as polyvalent metallic salt, the poly allylamine, and the poly allylamine derivative, making the either contain a heat-curing agent, and heat-treating after record The "smeariness" after the record in a record medium, especially a non-absorptivity record medium is lost, the fixing nature of a coloring agent improves, there is no color mixture, and the outstanding effect that picture quality is improved further is done so.

[Translation done.]

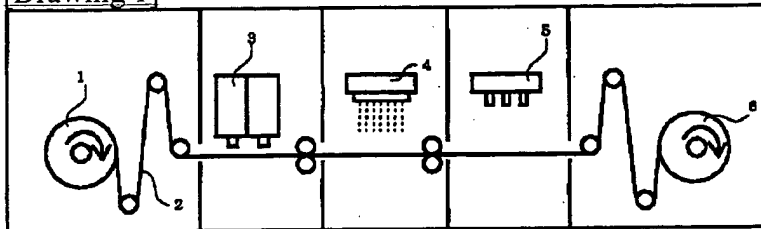
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-262022

(P2001-262022A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E 2 H 0 8 6

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-82523 (P2000-82523)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(22) 出願日 平成12年3月23日 (2000.3.23)

(72) 発明者 宮林 利行

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100095728

弁理士 上柳 雅誉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化型二液式インク

(57) 【要約】

【課題】 記録媒体、特に非吸収性記録媒体における記録後の「ベタツキ」がなくなり、着色剤の定着性が向上し、色混じりがなく、画像品質の良好な印刷が可能な二液式インクを提供すること。

【解決手段】 二液式インクにおけるインク組成物に、熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子を含有せしめ、反応液には多価金属塩のような凝集剤、熱硬化剤を含有せしめたことにより、記録媒体への印刷後に加熱すると、画像部分の「ベタツキ」がなくなり、着色剤の定着性が向上し、色混じりがなく、画像品質が一層改善される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤、熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子、水、水溶性有機溶媒を少なくとも含有しているインク組成物と、該インク組成物と接触したときに凝集物を生じさせる凝集剤を少なくとも含有している反応液とからなり、インク組成物と反応液の少なくともいずれか一方が熱硬化剤を含有していることを特徴とする熱硬化型二液式インク。

【請求項2】 前記熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子が、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、カルボキシ基、フェノール性水酸基、N-メチロール基、N-メチロールエーテル基、 $-COOCO-$ 基等からなる“熱硬化剤と反応する官能基”の少なくとも一つを表面に有するポリマー粒子である、請求項1に記載の熱硬化型二液式インク。

【請求項3】 前記熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子の含有量が、前記インク組成物に対して0.01〜30重量%であり、かつ着色剤に対しては重量比で1〜20の範囲にある、請求項1又は2に記載の熱硬化型二液式インク。

【請求項4】 前記熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子の最低成膜温度が、150℃以下のものである、請求項1〜3のいずれかに記載の熱硬化型二液式インク。

【請求項5】 前記熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子の粒径が400 μ m以下である、請求項1〜4のいずれかに記載の熱硬化型二液式インク。

【請求項6】 前記熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子を水に分散させ、濃度10重量%に調製した水性エマルジョンのテフロン（登録商標）板上での接触角が、70°以上である、請求項1〜5のいずれかに記載の熱硬化型二液式インク。

【請求項7】 前記熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子を水に分散させ、濃度35重量%に調製した水性エマルジョンの表面張力が、 $40 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ （20℃）以上である、請求項1〜6のいずれかに記載の熱硬化型二液式インク。

【請求項8】 前記熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子が、コアシェル構造を有するものである、請求項1〜7のいずれかに記載の熱硬化型二液式インク。

【請求項9】 前記着色剤が、顔料である、請求項1〜8のいずれかに記載の熱硬化型二液式インク。

【請求項10】 前記凝集剤が、多価金属塩、ポリアリルアミン、ポリアリルアミン誘導体の少なくとも一つである、請求項1〜9のいずれかに記載の熱硬化型二液式インク。

【請求項11】 前記多価金属塩が、カルシウム、マグネシウム、バリウム、銅、亜鉛、ニッケル等の二価の金属、アルミニウム、鉄、クロムなどの三価の金属の硝酸

塩又はカルボン酸塩の少なくとも一つである、請求項10に記載の熱硬化型二液式インク。

【請求項12】 着色剤、熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子、水、水溶性有機溶媒を含有しているインク組成物と、該インク組成物と接触したときに凝集物を生じさせる凝集剤を少なくとも含有している反応液とからなり、インク組成物と反応液の少なくともいずれか一方が熱硬化剤を含有していることを特徴とする熱硬化型二液式インクを用いて印刷を行う記録方法であって、

反応液を記録媒体上に付着させる工程と、
インク組成物を記録媒体上に付着させて画像を記録する工程と、
反応液とインク組成物とを付着させて印刷した記録媒体を極性溶媒で洗浄する工程と、
洗浄後の記録媒体を加熱する工程と、を有する記録方法。

【請求項13】 前記記録媒体上に前記インク組成物を付着させる工程が、前記反応液を記録媒体上に付着させる工程の後である、請求項12に記載の記録方法。

【請求項14】 前記記録媒体上に前記インク組成物を付着させる工程が、前記反応液を記録媒体上に付着させる工程の前である、請求項12に記載の記録方法。

【請求項15】 前記記録媒体上に前記インク組成物を付着させる工程及び／又は前記反応液を記録媒体上に付着させる工程が、液滴を吐出させ記録媒体に付着させて印刷を行なうインクジェット記録方法である、請求項12〜14のいずれかに記載の記録方法。

【請求項16】 前記の加熱する工程が、70〜180℃で加熱する工程である、請求項12〜15のいずれかに記載の記録方法。

【請求項17】 前記記録媒体が前記熱硬化型二液式インクに対して実質的に非吸収性のものである、請求項12〜16のいずれかに記載の記録方法。

【請求項18】 前記記録媒体の表面がプラスチック、ゴム、金属、またはセラミックである、請求項12〜17のいずれかに記載の記録方法。

【請求項19】 請求項12〜18のいずれかに記載の記録方法により記録された記録物。

【請求項20】 着色剤、熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子、水、水溶性有機溶媒を含有しているインク組成物と、該インク組成物と接触したときに凝集物を生じさせる凝集剤を少なくとも含有している反応液とからなり、インク組成物と反応液の少なくともいずれか一方が熱硬化剤を含有していることを特徴とする熱硬化型二液式インクを用いて印刷を行う記録装置であって、

反応液を記録媒体上に付着させる手段と、
インク組成物を記録媒体上に付着させて画像を記録する手段と、

反応液とインク組成物とを付着させて印刷した記録媒体を極性溶媒で洗浄する手段と、
洗浄後の記録媒体を加熱する手段と、を有する記録装置。

【請求項21】 反応液を記録媒体上に付着させる手段及び／又はインク組成物を記録媒体上に付着させて画像を形成する手段が、液滴を吐出させ記録媒体に付着させて印刷を行なうインクジェット記録機構である、請求項20に記載の記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、記録媒体、特に、非吸収性記録媒体に記録後においても早期に「ベトツキ」がなくなり、着色剤の定着性が向上し、色混じりがなく、良好な画質を得ることのできる熱硬化型二液式インク及びそのインクを使用した記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、水性インク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分およびグリセリン等の湿潤剤を含有したものが一般的である。また、水性インク組成物に用いられる記録媒体は、一般にインク組成物のある程度吸収し着色剤を浸透させることができるもの、例えば紙等が用いられる。水性インク組成物を用いて印刷を行う記録方法としては、近年、インクジェット記録方法が注目されている。インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、記録媒体に付着させて印刷を行う記録方法である。

【0003】一方、プラスチック、金属など水性インク組成物を基本的に吸収しない記録媒体に対して印刷や塗装を行う場合には、一般に有機溶媒（特に親油性）を用いた溶剤系インク組成物や塗料が用いられる。溶剤系インク組成物や塗料は非吸収性の記録媒体に印刷をした場合、定着性、耐擦性、耐久性等に優れるものである。しかし、有機溶媒のある種のものは動植物に対して毒性を示すことがある。そのため、その使用、廃棄などに注意が必要であり、取り扱いに不便な場合が多い。

【0004】非吸収性記録媒体に印刷、塗装をする場合でも、水性インク組成物を用いれば、安全面、環境面、使用の便宜などの点から好ましいものといえる。しかし、非吸収性記録媒体への印刷においては、水性インク組成物の着色剤成分が記録媒体表面に強固に定着することが要求される。そのためには、定着までの時間、すなわち乾燥時間が短いことが要求される。着色剤の記録媒体への定着性を改善するために、水性インク組成物にポリマーを添加する提案がなされている。このポリマーは結着剤として着色剤を記録媒体上に定着するものと考えられる。

【0005】ポリマーを含んだインク組成物としては、例えば特公昭62-1426号公報に顔料とポリマーエマルジョンとを水に分散させたインクが、特開昭55-

157668号公報には水不溶のポリマーエマルジョン分散液中に顔料を分散させることが、特開平1-217088号公報には特定の造膜温度を有するエマルジョンを使用することが、特開平3-60068号公報および特開平4-18462号公報には同様にポリマーエマルジョンを用いたインクが提案されている。また、特開昭56-147859号公報や特開昭56-147860号公報、特開平4-5703号公報には高分子分散剤と水溶性有機溶剤とを用いた水性分散系顔料インクの提案がなされている。

【0006】一方、インクジェット記録方法として、少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を含有するカラーインクと、この塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組合せて使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案がなされている（特開平6-106735号公報）。すなわち、塩を含んだ第一の液と、インク組成物との二液式インクを使用して印刷することにより、良好な画像が得られるとするものである。また、その他にも二液式インクを用いて印刷するインクジェット記録方法も提案されている（例えば、特開平3-240557号公報、特開平3-240558号公報）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、上記のような反応液とインク組成物とからなる二液式インクを用いたインクジェット記録方法によって、記録媒体、特に非吸収性記録媒体に印刷を行ったところ、印刷面に「ベトツキ」が生じる場合があることが観察された。そして、その「ベトツキ」の原因について調査していたところ、インク組成物中に有機溶媒、湿潤剤としてグリセリン、ジエチレングリコール等を使用した場合に、含有されているポリマー粒子が膜化後になかなか固まらないために「ベトツキ」が生ずることを知見した。

【0008】本発明者は、インク組成物中に有機溶媒、湿潤剤としてグリセリン、ジエチレングリコール等を使用した場合にも、印刷面におけるポリマー粒子の膜化後の硬化を促進することにより、印刷面の「ベトツキ」を無くし、着色剤の定着性が向上し、色混じりがなく、良好な画質を得ることのできることを、即ち、印刷面における膜化を促進するとともに、膜化後の硬化を促進するために、熱硬化性を付与したポリマー粒子含有のインク組成物と凝集剤含有の反応液とを使用し、印刷後の記録媒体を極性溶媒で洗浄し、次いで、洗浄後の印刷面を加熱硬化することによって解決できることを知見した。

【0009】本発明は、上記の知見に基づいてなされたものであって、その目的とするところは、記録媒体、特に非吸収性記録媒体の印刷面が早期に固まって「ベトツキ」がなくなり、着色剤の定着性が向上し、色混じりがなく、良好な画質を得ることのできる二液式インクを提

供すること、その二液式インクを用いた記録方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、インク組成物に熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子を含有せしめたインク組成物と多価金属塩、ポリアミン、ポリアミン誘導体の内の少なくとも一つからなる凝集剤を含有した反応液の少なくともいずれか一方に熱硬化剤を含有せしめてなり、印刷、極性溶媒を用いた洗浄、その後の加熱によって、印刷面の膜化、硬化を促進させることが可能な二液式インクによって上記の目的を達成するものである。

【0011】即ち、本発明に係る熱硬化型二液式インクは、「着色剤、熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子、水、水溶性有機溶媒を少なくとも含有しているインク組成物と、該インク組成物と接触したときに凝集物を生じさせる凝集剤を少なくとも含有している反応液とからなり、インク組成物と反応液の少なくともいずれか一方が熱硬化剤を含有していることを特徴とする」（請求項1）のものである。

【0012】また、本発明に係る記録方法は、「着色剤、熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子、水、水溶性有機溶媒を含有しているインク組成物と、該インク組成物と接触したときに凝集物を生じさせる凝集剤を少なくとも含有している反応液とからなり、インク組成物と反応液の少なくともいずれか一方が熱硬化剤を含有していることを特徴とする熱硬化型二液式インクを用いて印刷を行う記録方法であって、反応液を記録媒体上に付着させる工程と、インク組成物を記録媒体上に付着させて画像を記録する工程と、反応液とインク組成物とを付着させて印刷した記録媒体を極性溶媒で洗浄する工程と、洗浄後の記録媒体を加熱する工程と、を有する」（請求項12）のものである。

【0013】また、本発明に係る記録物は、「上記の記録方法によって記録されたことを特徴とする」（請求項19）のものである。

【0014】また、本発明に係る記録装置は、「着色剤、熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子、水、水溶性有機溶媒を含有しているインク組成物と、該インク組成物と接触したときに凝集物を生じさせる凝集剤を少なくとも含有している反応液とからなり、インク組成物と反応液の少なくともいずれか一方が熱硬化剤を含有していることを特徴とする熱硬化型二液式インクを用いて印刷を行う記録装置であって、反応液を記録媒体上に付着させる手段と、インク組成物を記録媒体上に付着させて画像を記録する手段と、反応液とインク組成物とを付着させて印刷した記録媒体を極性溶媒で洗浄する手段と、洗浄後の記録媒体を加熱する手段と、を有する」（請求項20）のものである。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明において使用するインク組成物は、熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子（以下、「熱硬化性ポリマー粒子」という）と、着色剤と、水と、水溶性有機溶媒と、必要に応じ、熱硬化剤を少なくとも含んでいるものである。本発明においてインク組成物とは、モノクロ印刷を行う場合にはブラックインク組成物を意味し、さらにカラー印刷を行う場合にはカラーインク組成物、具体的にはイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物、更に場合によってはブラックインク組成物を意味するものとする。

【0016】インク組成物に含有される熱硬化性ポリマー粒子は、ポリマー粒子の表面にエポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、カルボキシル基、フェノール性水酸基、N-メチロール基、N-メチロールエーテル基、-C(O)OC(O)-基等からなる「熱硬化剤と反応する官能基」の少なくとも一つを有するもので、熱硬化剤の存在下で、加熱により重合するポリマーであればいかなるものでも良い。例えば、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、スチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレインサン共重合体、スチレン-イタコン酸エステル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等から形成されている粒子の表面に、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、カルボキシル基、フェノール性水酸基、N-メチロール基、N-メチロールエーテル基、-C(O)OC(O)-基等からなる「熱硬化剤と反応する官能基」の少なくとも一つを有するものである。インク組成物に含有される熱硬化性ポリマー粒子は、後述する反応液中の多価金属塩、ポリアリルアミン、ポリアリルアミン誘導体との相互作用により、着色剤の記録媒体表面への定着性を促進する効果を有するものである。

【0017】熱硬化性ポリマー粒子は、例えば、公知の乳化重合によって得られたポリマー粒子の表面に、「熱硬化剤と反応する官能基」を導入することにより得ることができる。即ち、ポリマー粒子は、例えば、不飽和ビニル単量体（不飽和ビニルモノマー）を重合触媒、および乳化剤を存在させた水中において乳化重合することによって得ることができ、その重合の際に、熱硬化剤と反応する官能基を有する不飽和ビニル単量体を一緒に重合に供しても良いし、後でポリマー微粒子の官能基にグラフトさせても良い。このようにしてポリマー粒子の表面に、「熱硬化剤と反応する官能基」を導入することにより得ることができる。不飽和ビニル単量体としては、一般的に乳化重合で使用されるアクリル酸エステル単量体類、メタクリル酸エステル単量体類、芳香族ビニル単量体類、ビニルエステル単量体類、ビニルシアン化合物単量体類、ハロゲン化単量体類、オレフィン単量体類、ジ

エン単量体類が挙げられる。

【0018】熱硬化性ポリマー粒子は、硬化のために加熱される前に完全に成膜されていることが好ましく、そのために、硬化のための加熱温度よりも低い最低成膜温度（好ましくは、150℃以下）を有することが好ましい。熱硬化性ポリマー粒子は、室温以下の最低成膜温度を有するものであることが好ましく、より好ましくは25℃以下、最も好ましくは20℃以下の最低成膜温度を有するものであることが好ましい。熱硬化性ポリマー粒子の膜形成が室温以下で行うことができれば、印刷された記録媒体を、加熱や乾燥手段を必要とせずに、室温以下において印刷面の成膜化が自動的に進行し着色剤の記録媒体への定着性が促進されるので好ましい。ここで、「最低成膜温度」とは、熱硬化性ポリマー粒子を水に分散させて得られた水性分散液をアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていった時に透明な連続フィルム形成される最低の温度をいう。最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末状となる。

【0019】「成膜性」とは、熱硬化性ポリマー粒子を水に分散させ水性分散液の形態としたときに、この水性分散液の水成分を除去させていくと、ポリマー皮膜が形成されることを意味する。この熱硬化性ポリマー粒子が添加されたインク組成物は、水や水性有機溶剤を除去させていくと、ポリマー皮膜が同様に形成される性質を有することとなる。このポリマー皮膜は、インク組成物中の着色剤成分を記録媒体表面に強固に定着する役割を担う。これによって、耐擦性および耐水性に優れた画像が実現できると考えられる。

【0020】インク組成物中の熱硬化性ポリマー粒子の含有量は、インク組成物に対して0.01～30重量%の範囲、好ましくは、5～30重量%の範囲であり、また、着色剤に対しては重量比で1～20の範囲、好ましくは、2～10の範囲である。その含有量が、インク組成物に対して0.01未満であるときには、充分な定着性が得られないという問題があり、30重量%を超えると吐出安定性の不良、目詰り信頼性の低下という問題がある。また、着色剤に対しては重量比で1未満であるときには、充分な定着性が得られないという問題があり、20を超えると吐出安定性の不良、目詰り信頼性の低下という問題がある。また、熱硬化性ポリマー粒子の粒子径は400nm程度以下が好ましく、より好ましくは5～300nm程度である。また、本発明の好ましい態様によれば、樹脂エマルジョン粒子を濃度10重量%で水に分散させた水性エマルジョンのテフロン板上での接触角が70°以上であることが好ましい。さらに、樹脂エマルジョン粒子を濃度35重量%で水に分散させた水性エマルジョンの表面張力が、 $40 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ (40 dyne/cm, 20℃) 以上であることが好ましい。

【0021】熱硬化性ポリマー粒子は、その表面にカルボキシル基を有し、さらに二価金属塩と高い反応性を有

するものであることが好ましい。熱硬化性ポリマー粒子は、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体由来する構造を1～10重量%含み、かつ重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有し、架橋性単量体由来する構造を0.2～4重量%含有しているものが好ましい。重合の際に重合可能な二重結合を二つ以上、さらに好ましくは、三つ以上有する架橋性単量体類を共重合させて三次元架橋させた架橋性ポリマーの利用により、ノズルプレート表面がインク組成物によりさらに濡れ難くなり、飛行曲がりをより防止でき、吐出安定性をより向上させることができる。

【0022】熱硬化性ポリマー粒子としては、単粒子構造のもの、コア部とそれを囲むシェル部とからなるコアシェル構造を有するものを使用することができる。ここにおいて「コアシェル構造」とは、「組成の異なる2種以上のポリマーが粒子中に相分離して存在する形態」を意味する。従って、シェル部がコア部を完全に被覆している形態のみならず、コア部の一部を被覆しているものであってもよい。また、シェル部ポリマーの一部がコア粒子内にドメインなどを形成しているものであってもよい。さらに、コア部とシェル部の中間に、更にもう一層以上、組成の異なる層を含む3層以上の多層構造を持つものであってもよい。

【0023】コアシェル構造のポリマー粒子は、公知の手法により、一般的には多段階の乳化重合などによって製造される。例えば、特開平4-76004号公報で開示されている方法によって製造することができる。重合に用いられる不飽和ビニル単量体の例としては、上記したものが同様に挙げられる。

【0024】熱硬化性ポリマー粒子は、微粒子としてインク組成物の他の成分と混合されてもよいが、好ましくは熱硬化性ポリマー粒子を水に分散させ、ポリマーエマルジョンの形態とした後、インク組成物の他の成分と混合されるのが好ましい。

【0025】ポリマーエマルジョンは、熱硬化剤と反応する官能基を有するモノマーを、必要に応じて乳化剤とともに水中で乳化重合することによって得ることができる。熱硬化剤と反応する官能基を有するモノマーとしては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、β-アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート等が挙げられる。

【0026】インク組成物に含有される着色剤は、染料、顔料のいずれであっても良い。耐光性、耐水性の面においては顔料であることが好ましい。また、顔料と染料とを併用することも可能である。インク組成物における着色剤の含有量は、0.5～25重量%程度が好ましく、より好ましくは2～15重量%程度である。

【0027】顔料は特に限定されず、無機顔料および有機顔料のいずれも使用することができる。無機顔料とし

ては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファースト法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料など）、フタロシアニン顔料（銅フタロシアニン顔料、無金属フタロシアニン顔料）、縮合多環顔料（アントラキノン系顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料レーキ（塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。顔料の粒径は、 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下である。

【0028】特に黒インクとして使用されるカーボンブラックとしては、三菱化学製のNo.2300, No.900, MCF88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8, MA100, No.2200B 等が、コロンビア社製の Raven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, Raven700 等が、キヤボット社製の Regal 400R, Regal 330R, Regal 660R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 等が、デグッサ社製の Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4 等が使用できる。イエローインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Yellow 1, C.I.Pigment Yellow 2, C.I.Pigment Yellow 3, C.I.Pigment Yellow 12, C.I.Pigment Yellow 13, C.I.Pigment Yellow 14C, C.I.Pigment Yellow 16, C.I.Pigment Yellow 17, C.I.Pigment Yellow 73, C.I.Pigment Yellow 74, C.I.Pigment Yellow 75, C.I.Pigment Yellow 83, C.I.Pigment Yellow 93, C.I.Pigment Yellow 95, C.I.Pigment Yellow 97, C.I.Pigment Yellow 98, C.I.Pigment Yellow 114, C.I.Pigment Yellow 128, C.I.Pigment Yellow 129, C.I.Pigment Yellow 151, C.I.Pigment Yellow 154 等が挙げられる。また、マゼンタインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Red 5, C.I.Pigment Red 7, C.I.Pigment Red 12, C.I.Pigment Red 48(Ca), C.I.Pigment Red 48(Mn), C.I.Pigment Red 57(Ca), C.I.Pigment Red 57:1, C.I.Pigment Red 112, C.I.Pigment Red 123, C.I.Pigment Red 168, C.I.Pigment Red 184, C.I.Pigment Red 202 等が挙げられる。シアンインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Blue 1, C.I.Pigment Blue 2, C.I.Pigment Blue 3, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:34, C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigment Blue 60, C.I.Vat Blue 4, C.I.Vat Blue 60 が挙げ

られる。

【0029】顔料は分散剤で水性媒体中に分散させた顔料分散液としてインクに添加するのが好ましい。顔料分散液を調製するのに用いられる分散剤としては、一般に顔料分散液を調製するのに用いられている分散剤、例えば高分子分散剤、界面活性剤を使用することができる。なお、この顔料分散液に含まれる界面活性剤がインク組成物の界面活性剤としても機能するであろうことは当業者に明かであろう。高分子分散剤の好ましい例としては天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、アルブミンなどのタンパク質類；アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類；サボニンなどのグルコシド類；アルギン酸およびアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体；メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。さらに、高分子分散剤の好ましい例として合成高分子が挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系ポリマー；スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン-アクリルポリマー；スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、および酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体およびそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、および疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。

【0030】染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、光反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など通常インクジェット記録に使用する各種染料を使用することができる。

【0031】インク組成物の溶媒は、水および水溶性有機溶媒を主成分とするものであることが好ましい。水溶性有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-ブ

ロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。

【0032】また、インク組成物は、更に高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでもよい。そのような高沸点有機溶媒の例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

【0033】この中でも沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒を利用することが好ましい。沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の使用は、インク組成物に保水と湿潤性をもたらす。この結果、インク組成物を長期間保管しても着色剤の凝集や粘度の上昇がなく、優れた保存安定性を実現できる。さらに、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間にわたって維持するインク組成物を実現できる。さらに、インクジェット記録方法においては、印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じることなく、高い吐出安定性が得られる。

【0034】沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の例としては、エチレングリコール（沸点：197℃；以下括弧内は沸点を示す）、プロピレングリコール（187℃）、ジエチレングリコール（245℃）、ペンタメチレングリコール（242℃）、トリメチレングリコール（214℃）、2-ブテン-1, 4-ジオール（235℃）、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール（243℃）、2-メチル-2, 4-ペンタジオール（197℃）、N-メチル-2-ピロリドン（202℃）、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（257～260℃）、2-ピロリドン（245℃）、グリセリン（290℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（243℃）、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール（198℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（190℃）、ジプロピレングリコール（232℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（249℃）、テトラエチレングリコール（327℃）、トリエチレングリコール（288℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（230℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（202℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（194℃）が挙げられる。中でも、沸点が200℃以上であるものが好ましい。これら水溶性有機溶媒は単独または2種以上混合して使用することができる。これら水溶性有機溶媒の含有量は、インク組成物に対して好ましくは0.5～40重量%程度であり、より好ましくは2～20重量%である。

【0035】インク組成物は、糖を含むことができる。糖の添加は、湿潤性をもたらす。糖の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖〔（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{H}-\text{OCH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2-\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim 5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどが挙げられる。これら糖類の添加量は0.1～40重量%程度が好ましく、より好ましくは1～30重量%程度である。

【0036】インク組成物は、三級アミンを含有することが好ましい。三級アミンは、湿潤性をもたらす、良好な画像をもたらす。三級アミンの例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン等が挙げられる。これらは単独または混合して使用されてよい。これら三級アミンのインク組成物への添加量は、0.1～10重量%程度が好ましく、より好ましくは、0.5～5重量%である。

【0037】インク組成物は、さらに界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の例としては、上記した顔料分散液の調製において用いた界面活性剤と同一のものをを用いることができる。その他、保存安定性を向上させるために必要に応じて、インク組成物にpH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加することも可能である。

【0038】本発明において使用する反応液は、凝集剤を含む。この凝集剤が、前記インク組成物と接触すると凝集物を生成する。凝集剤としては、前記インク組成物

中の顔料及び／又は熱硬化性ポリマー粒子などの分散及び／又は溶解状態を破壊し、凝集させる作用を有するものである限り任意の化合物を用いることができる。凝集剤の例としては、多価金属塩、ポリアリルアミン及びポリアリルアミン誘導体を挙げる事ができる。多価金属塩としては、カルシウム、マグネシウム、バリウム、銅、亜鉛、ニッケル等の二価の金属、アルミニウム、鉄、クロムなどの三価の金属の酢酸、酪酸、蟻酸、プロピオン酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸又はピバル酸等のカルボン酸、硝酸塩、ハロゲン化物等の水に可溶な塩を挙げる事ができる。ポリアリルアミン、及びポリアリルアミン誘導体としては、水に可溶で水中でプラスに荷電するカチオン系高分子を挙げる事ができる。これらの中でも、カルシウムとマグネシウムの塩が、反応液のpH、得られる印刷物の品質の点で好ましい。

【0039】これら多価金属塩の反応液中における濃度は、印刷品質、目詰り防止の効果が得られる範囲で適宜決定されて良く、好ましくは、0.1～40重量%程度であり、より好ましくは、5～25重量%程度である。

【0040】反応液は、多価金属塩、ポリアリルアミン及びポリアリルアミン誘導体の他にポリオールを含有していることが好ましい。ここで、このポリオールは、20℃での蒸気圧が0.01mmHg以下であるものであり、かつその添加量は、多価金属塩に対して重量比で1以上、好ましくは1.0～5.0である。さらに、このポリオールの反応液に対する添加量は、10重量%以上であるのが好ましく、より好ましくは、10～30重量%程度である。

【0041】ポリオールの好ましい例としては、多価アルコール、例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ブタンジオールなどが挙げられる。さらに、ポリオールの好ましい具体例としては糖、例えば単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシール、ソルビット、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。

【0042】これらポリオールは、単独で添加されても、二以上の混合物として添加されてもよい。二以上の混合物として添加される場合、その添加量は、合計として多価金属塩に対して重量比で1以上とされる。

【0043】反応液は、高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含有していることが好ましい。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防止する。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、前記ポリオールとも一部重なるが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコ

ール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。本発明の好ましい態様によれば、反応液はトリエチレングリコールモノブチルエーテルおよびグリセリンを組み合わせて含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、反応液に対して、好ましくは0.5～40重量%程度であり、より好ましくは、2～20重量%程度である。

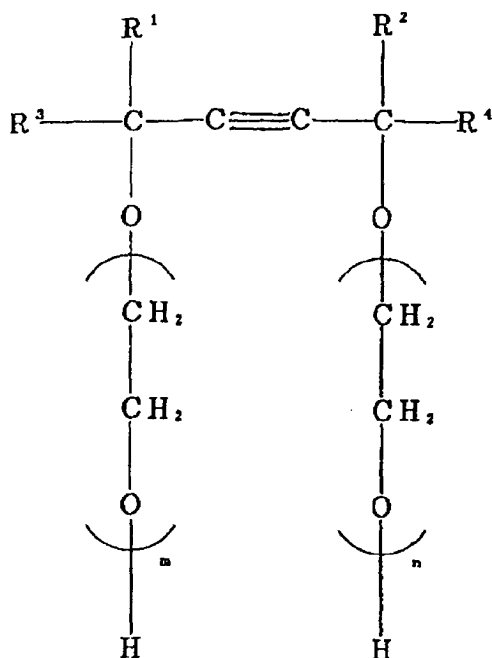
【0044】反応液は、低沸点有機溶剤を含有していることが好ましい。低沸点有機溶剤の好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶剤の添加量は0.5～10重量%が好ましく、より好ましくは、1.5～6重量%の範囲である。

【0045】反応液は、浸透剤を含有していることが好ましい。浸透剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の各種界面活性剤、メタノール、エタノール、iso-プロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルなどがあげられる。

【0046】さらに、浸透剤として、下記式(4)で表わされる化合物及び／または多価アルコールの低級アルコールエーテルを使用することが、より好ましい。

【0047】

【化1】



(式中、 $0 \leq m+n \leq 50$ 、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は独立してアルキル基である)

上記式で表される化合物の代表的なものとして具体的にはオルフィンY、サーフィノール82、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485(いずれも製造: Air Products and Chemicals, Inc.)等がある。これらは単独でまたは2種類以上添加しても良い。

【0048】反応液は、pH調整のためにトリエタノールアミンを含有していることが好ましい。トリエタノールアミンが含有される場合、その含有量は、0~2.0重量%程度が好ましい。

【0049】上記のインク組成物及び/又は反応液には、熱硬化剤が含有される。熱硬化剤としては、エポキシ基を表面に有するポリマー粒子に対しては、脂肪族アミン、芳香族アミン、有機2塩基性酸無水物等、イソシアネート基を表面に有するポリマー粒子に対しては、カルボキシル基、水酸基等を有する化合物、N-メチロール基又はN-メチロールエーテル基を表面に有するポリマー粒子に対しては、カルボキシル基、水酸基、アミノ基等を有する化合物が挙げられる。熱硬化剤の含有量は、熱硬化剤の種類、上記の熱硬化性ポリマーの種類やその使用量等により選定されるが、インク組成物に含有する場合には、おおよそ、熱硬化性ポリマーの硬化に必要な量、例えば、熱硬化性ポリマーの量に対して、0.01~5の割合、であれば良いが、反応液に含有する場合には、反応液が、記録媒体上でインク組成物と重なる部分の割合を考慮して選定しなければならない。

【0050】本発明に係る記録方法は、上記のインク組成物と反応液からなる熱硬化型二液式インクを用いて記

録媒体に画像を記録する方法であって、反応液を記録媒体上に付着させる工程と、インク組成物を記録媒体上に付着させて画像を記録する工程と、前の2工程の後に記録媒体を極性溶媒で洗浄する工程と、洗浄工程後の加熱工程とを有するものである。

【0051】反応液とインク組成物を記録媒体に付着させる順序としては、いずれが先であってもよく、即ち、反応液を記録媒体に付着させその後この記録媒体にインク組成物を付着させる方法、インク組成物を印刷した後反応液を付着させる方法、さらに反応液とインク組成物をその付着直前または直後に混合する方法のいずれも好適に行うことができる。

【0052】反応液の記録媒体への付着に関しては、インク組成物を付着させる場所のみ選択的に反応液を付着させるという方法と、記録媒体全体に反応液を付着させる方法のいずれの態様であってもよい。前者が反応液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、反応液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液およびインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、記録媒体全体に大量の反応液を付着させることとなり、乾燥性の観点から不利である場合がある。従って、いずれの方法を採用するかは、インク組成物と反応液との組み合わせを考慮して決定されてよい。

【0053】反応液を記録媒体に付着させる手段と、インク組成物を記録媒体に付着させる手段は、印刷業界、塗装業界において通常用いられる記録方法が可能であり、例えば、直噴、吹付け、塗布、転写等があげられ、好ましくは液滴を記録媒体に吐出させて印刷を行うインクジェット記録方法が好ましい。

【0054】本発明に係る記録方法においては、反応液を記録媒体上に付着させる工程と、インク組成物を記録媒体上に付着させて画像を記録する工程との後に、洗浄を行なうのであるが、洗浄は、極性溶媒を使用して行なう。具体的には、記録媒体又はその表面を極性溶媒で濯ぐ、洗い流す、浸漬する、又はそれらの組み合わせによって行なう。洗浄は、印刷中において連続的または断続的に行なうことができる。使用する極性溶媒としては、記録媒体に定着した着色成分が剥離せず、水溶性で、安全性のあるものが好ましい。具体的には、水；炭素数5以下のアルコール、好ましくは、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等の低級アルコール；式 $R(R')S=O$ で表わされるスルホキシド(式中、 R 及び R' はそれぞれ直鎖状または分岐鎖状の炭素数5以下のアルキル基)、好ましくは、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド；炭素数5以下のアミン、好ましくは、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン等の低級脂肪族第一アミン、好ましくは、ジメチルアミン、ジエチルアミ

ン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン等の低級脂肪族第二アミン、好ましくは、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の低級脂肪族第三アミン等の低級アミン；またはそれらの混合物；が挙げられる。これらの中でも特に好ましい極性溶媒は、水である。次いで、加熱を行なうが、加熱は、少なくとも記録媒体上のインク組成物による画像が形成されている部分を加熱し、熱硬化性ポリマー粒子の重合を生起させるような方法で行なわれれば良く、特に限定されるものではないが、短時間での加熱が行なわれるような手段が好ましい。記録媒体上の画像が形成されている部分の加熱温度は、50～180℃程度であり、記録媒体の種類、熱硬化型ポリマーの種類等に応じて適宜選定される。

【0055】本発明に係る記録装置は、上記のインク組成物と反応液からなる熱硬化型二液式インクを用いて記録媒体に画像を記録する装置であって、反応液を記録媒体上に付着させる手段と、インク組成物を記録媒体上に付着させて画像を記録する手段と、記録媒体を極性溶媒で洗浄する手段と、少なくとも記録媒体上のインク組成物による画像が形成されている部分を加熱する手段とを有するものである。加熱手段は、記録媒体上の画像が形成されている部分を加熱することができるかぎり限定されず、記録媒体に接触してそれを加熱する直接加熱手段であることも、赤外線やマイクロウェーブ（2.450 MHz 程度に極大波長を持つ電磁波）等を照射するか、又は熱風を吹き付けるなどにより記録媒体に接触せず加熱する間接加熱手段であることもできる。また、間接加熱手段により加熱する場合、記録媒体の画像形成面側から、あるいは記録媒体の裏面側からのいずれかの面から加熱することもできる。

【0056】以下において、本発明に係る記録装置の一実施の形態について、図面を用いて説明する。図1は、本発明に係る記録装置の一実施の形態の構成の概略を示す図である。記録媒体供給源1から記録媒体2が、反応液を付着させる手段、インク組成物を付着させて画像を形成する手段を備えた記録機構3、例えばインクジェット記録機構、に搬送され、該記録機構3において、記録媒体2の表面に反応液とインク組成物が付着されて印刷が施される。印刷が施された記録媒体2は、次いで、水噴霧装置等の洗浄機構4に送られて、そこで洗浄処理を受ける。洗浄後、記録媒体2は、熱風吹きつけ機構等の加熱機構5にて乾燥され、加熱される。加熱処理は、記録媒体上の画像が形成されている部分において硬化が促進される程度の温度にて行なわれる。加熱処理を受けた記録媒体2は、記録品収納部6に搬送され、収納される。

【0057】本発明において使用される記録媒体は、インク組成物に対して実質的に非吸収性のものが好適に用いられる。「インク組成物に対して実質的に非吸収性である」とは、記録媒体にインク組成物を付着させた

き、数秒の時間では記録媒体にインク組成物がまったく浸透しないような記録媒体を意味する。本発明によるインクジェット記録方法が適用可能な記録媒体の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリレート、ポリ酢酸ビニル、AS樹脂、ACS樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、天然ゴム、ブタジエンスチレン共重合体、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、ポリイソブレン、ブチルゴム、ポリサルフォン、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル等を基材とするプラスチックシート、黄銅、鉄、アルミニウム、SUS、銅等の金属表面または非金属の基材に蒸着等の手法により金属コーティング処理をした記録媒体、紙を基材として樹脂コーティングなどがなされた記録媒体、布等の繊維表面に撥水処理等がなされた記録媒体、無機質の材料を高温で焼成した、いわゆるセラミックス材料からなる記録媒体などが挙げられる。

【0058】

【実施例】次に、本発明の実施例を比較例と共に挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって限定されるものではない。

【0059】＜熱硬化型ポリマーエマルジョンの調整＞
・熱硬化性ポリマーエマルジョン1

攪拌機、環流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応溶液に、イオン交換水900gを仕込み、攪拌下に窒素置換しながら70℃まで昇温した。内温を70℃に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム2gを添加し、溶解後、予めイオン交換水70g、ラウリル硫酸ナトリウム1.0gにスチレン53g、ブチルアクリレート59g、グリシジルメタクリレート48g、さらに分子量調整剤としてモードデシルメルカプタン0.16gを攪拌化に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に1時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間の熟成を行った。続いて、予めイオン交換水70g、ラウリル硫酸ナトリウム1.0g、アクリルアミド1gにスチレン79g、ブチルアクリレート80g、およびモードデシルメルカプタン0.16gを攪拌化に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に1時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間の熟成を行った。続いて、重合開始剤として過硫酸アンモニウム2gをイオン交換水20gに溶解した水溶液を反応容器内に添加し、さらに予めイオン交換水300g、ラウリル硫酸ナトリウム2g、アクリルアミド16gにスチレン298g、ブチルアクリレート297g、メタクリル酸29g、およびモードデシルメルカプタン0.65gを攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間の熟成を行った。得られた水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水とアンモニア水とを添加して固形分40重量%、pH8に調製した。得られた水性エマルジョンはポリマー微粒子がコアシェル構造を有し、最低成膜温度が24℃、表

面張力 $57 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ (58 dyne/cm)、接触角 90° 、粒子径 $0.09 \mu\text{m}$ 、 Mg^{2+} イオンとの反応における半減期が 80 秒であった。

【0060】・熱硬化性ポリマーエマルジョン2

攪拌機、環流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応溶液に、イオン交換水 900 g を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 70°C まで昇温した。内温を 70°C に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム 2 g を添加し、溶解後、予めイオン交換水 70 g、ラウリル硫酸ナトリウム 1.0 g にスチレン 53 g、ブチルアクリレート 59 g、グリシジルメタクリレート 48 g、さらに分子量調整剤としてモードデシルメルカプタン 0.16 g を攪拌化に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間の熟成を行った。続いて、予めイオン交換水 70 g、ラウリル硫酸ナトリウム 1.0 g、アクリルアミド 1 g にスチレン 79 g、ブチルアクリレート 80 g、およびモードデシルメルカプタン 0.16 g を攪拌化に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間の熟成を行った。続いて、重合開始剤として過硫酸アンモニウム 2 g をイオン交換水 20 g に溶解した水溶液を反応容器内に添加し、さらに予めイオン交換水 300 g、ラウリル硫酸ナトリウム 2 g、アクリルアミド 16 g にスチレン 298 g、ブチルアクリレート 297 g、メタクリル酸 29 g、エチレングリコールジメタクリレート 10 g、およびモードデシルメルカプタン 0.65 g を攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、3 時間の熟成を行った。得られた水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水とアンモニア水とを添加して固形分 40 重量%、pH 8 に調製した。得られた水性エマルジョンはポリマー微粒子がコアシェル構造を有し、最低成膜温度が 24°C 、表面張力 $58 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ (58 dyne/cm)、接触角 108° 、粒子径 $0.09 \mu\text{m}$ 、 Mg^{2+} イオンとの反応における半減期が 10 秒であった。

【0061】・熱硬化性ポリマーエマルジョン3

攪拌機、環流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応溶液に、イオン交換水 900 g を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 70°C まで昇温した。内温を 70°C に保ち、重合開始剤として過硫酸ナトリウム 2 g を添加し、溶解後、予めイオン交換水 70 g、ラウリル硫酸ナトリウム 0.5 g にスチレン 53 g、ブチルアクリレート 59 g、グリシジルメタクリレート 48 g、さらに分子量調整剤としてモードデシルメルカプタン 0.16 g を攪拌化に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間の熟成を行った。続いて、予めイオン交換水 70 g、ラウリル硫酸ナトリウム 0.5 g、アクリルアミド 1 g にスチレン 79 g、ブチルアクリレート 80 g、およびモード

デシルメルカプタン 0.16 g を攪拌化に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間の熟成を行った。続いて、重合開始剤として過硫酸アンモニウム 2 g をイオン交換水 20 g に溶解した水溶液を反応容器内に添加し、さらに予めイオン交換水 300 g、ラウリル硫酸ナトリウム 2 g、アクリルアミド 16 g にスチレン 298 g、ブチルアクリレート 297 g、メタクリル酸 29 g、エチレングリコールジメタクリレート 10 g、およびモードデシルメルカプタン 0.65 g を攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、3 時間の熟成を行った。得られた水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水とアンモニア水とを添加して固形分 40 重量%、pH 8 に調製した。得られた水性エマルジョンはポリマー微粒子がコアシェル構造を有し、最低成膜温度が 24°C 、表面張力 $55 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ (55 dyne/cm)、接触角 92° 、粒子径 $0.18 \mu\text{m}$ 、 Mg^{2+} イオンとの反応における半減期が 3620 秒であった。

【0062】＜熱硬化剤と反応する官能基を有さないポリマーエマルジョンX＞攪拌機、温度計、還流冷却器、および滴下漏斗をそなえたフラスコに過硫酸カリウム 0.5 重量部と純水 80 重量部とを加えて溶解し、攪拌しながら、内温を 70°C まで加熱した。一方、下記の成分を混合し、攪拌して乳化物を調製した。この乳化物を滴下漏斗を用いて上記フラスコ内に 3 時間かけて徐々に滴下して乳化重合を行った。得られたポリマーエマルジョンにアンモニアを添加して pH 8 に調製し、固形分 40 重量%で最低成膜温度が 20°C 程度で平均粒子径が 150 nm、表面張力が 67 mN/m 、接触角 88° 、 Mg イオンとの反応における半減期 70 sec の目的物を得た。

| | | |
|----|-----------|---------|
| 組成 | アクリルアミド | 20 重量% |
| | スチレン | 435 重量% |
| | ブチルアクリレート | 475 重量% |
| | メタクリル酸 | 30 重量% |

【0063】＜インク組成物の調製＞下記の組成からなるインク組成物を調製した。調製は下記の要領で行った。顔料と分散剤と水とを混合して、サンドミル（安川製作所製）中で、ガラスビーズ（直径 1.7 mm、混合物の 1.5 倍量（重量））とともに 2 時間分散させた。その後、ガラスビーズを取り除き、顔料分散液を調製した。次いで、顔料、分散剤を除く溶剤を混合してインク溶媒として、上記の顔料分散液を攪拌しながらインク溶媒を徐々に液下して、常温で 20 分攪拌した。5 μm のメンブランフィルターで濾過して、インクジェット記録用インク組成物とした。

【0064】

| | | |
|--------|--|-------|
| 【0065】 | <インク組成物1> | |
| | カーボンブラックMA7 (三菱化学社製) | 5重量% |
| | スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) | 1重量% |
| | 熱硬化性ポリマーエマルジョン1 (熱硬化性ポリマー粒子の濃度として) | 5重量% |
| | グリセリン | 15重量% |
| | イオン交換水 | 残量 |
| | | |
| 【0066】 | <インク組成物2> | |
| | カーボンブラックMA7 (三菱化学社製) | 5重量% |
| | スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) | 1重量% |
| | 熱硬化性ポリマーエマルジョン2 (熱硬化性ポリマー粒子の濃度として) | 5重量% |
| | グリセリン | 15重量% |
| | イオン交換水 | 残量 |
| | | |
| 【0067】 | <インク組成物3> | |
| | C.I.ピグメントブラック1 | 5重量% |
| | スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) | 1重量% |
| | 熱硬化性ポリマーエマルジョン3 (熱硬化性ポリマー粒子の濃度として) | 5重量% |
| | グリセリン | 15重量% |
| | イオン交換水 | 残量 |
| | | |
| 【0068】 | <インク組成物4> | |
| | (熱硬化剤と反応する官能基を有するポリマー粒子を含有していないインク組成物) | |
| | カーボンブラックMA7 (三菱化学製) | 5重量% |
| | スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) | 1重量% |
| | グリセリン | 15重量% |
| | イオン交換水 | 残量 |
| | | |
| 【0069】 | <インク組成物5> | |
| | カーボンブラックMA7 (三菱化学製) | 5重量% |
| | スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) | 1重量% |
| | ポリマーエマルジョンX | 5重量% |
| | グリセリン | 15重量% |
| | イオン交換水 | 残量 |
| | | |
| | <カラーインクセット1> | |
| | <シアンインク1> | |
| | C.I.ピグメントシアン15:3 | 3重量% |
| | スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) | 1重量% |
| | 熱硬化性ポリマーエマルジョン1 (熱硬化性ポリマー粒子の濃度として) | 3重量% |
| | ジエチレングリコール | 10重量% |
| | イオン交換水 | 残量 |
| | <マゼンタインク1> | |
| | C.I.ピグメントレッド122 | 3重量% |
| | スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤) | 1重量% |
| | | |
| | | |

| | |
|---------------------|-------|
| 熱硬化性ポリマーエマルジョン1 | |
| (熱硬化性ポリマー粒子の濃度として) | 3重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| ジエチレングリコール | 5重量% |
| イオン交換水 | 残量 |
| <イエローインク1> | |
| C.I.ピグメントイエロー74 | 3重量% |
| スチレン-アクリル酸共重合体(分散剤) | 1重量% |
| 熱硬化性ポリマーエマルジョン1 | |
| (熱硬化性ポリマー粒子の濃度として) | 3重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| イオン交換水 | 残量 |

【0070】

| | |
|---------------------|-------|
| <カラーインクセット2> | |
| <シアンインク2> | |
| C.I.ピグメントシアン15:3 | 3重量% |
| スチレン-アクリル酸共重合体(分散剤) | 1重量% |
| 熱硬化性ポリマーエマルジョン2 | |
| (熱硬化性ポリマー粒子の濃度として) | 3重量% |
| ジエチレングリコール | 10重量% |
| イオン交換水 | 残量 |
| <マゼンタインク2> | |
| C.I.ピグメントレッド122 | 3重量% |
| スチレン-アクリル酸共重合体(分散剤) | 1重量% |
| 熱硬化性ポリマーエマルジョン2 | |
| (熱硬化性ポリマー粒子の濃度として) | 3重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| ジエチレングリコール | 5重量% |
| イオン交換水 | 残量 |
| <イエローインク2> | |
| C.I.ピグメントイエロー74 | 3重量% |
| スチレン-アクリル酸共重合体(分散剤) | 1重量% |
| 熱硬化性ポリマーエマルジョン2 | |
| (熱硬化性ポリマー粒子の濃度として) | 3重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| イオン交換水 | 残量 |

【0071】<反応液の調製>反応液を下記の組成に従って調製した。

| | |
|--------------------------|-------|
| <反応液1> | |
| 硝酸マグネシウム・六水和物 | 25重量% |
| アルマテックス H700(三井化学)(熱硬化剤) | 5重量% |
| (ヘキサメチレンテトラミンと水との混合物) | |
| トリエチレングリコール・モノ・ブチルエーテル | 5重量% |
| グリセリン | 10重量% |
| イオン交換水 | 残量 |

【0072】

| | |
|--------------------------|-------|
| <反応液2> | |
| 硝酸マグネシウム・六水和物 | 25重量% |
| アルマテックス H700(三井化学)(熱硬化剤) | 5重量% |
| (ヘキサメチレンテトラミンと水との混合物) | |
| ジエチレングリコール | 15重量% |

イオン交換水

残量

【0073】

<反応液3>

(硬化剤を含有させない反応液)

硝酸マグネシウム・六水和物 25重量%

トリエチレングリコールモノブチルエーテル 5重量%

グリセリン 10重量%

水 残量

【0074】<実施例1～6、比較例1から10>上記のインク組成物と反応液とを、下記の表1に記載のインク組成物と反応液との組み合わせで使用し、本発明の記録装置を用いて、アルミニウムシート上に印字してから、水により水洗し、熱風乾燥炉でもって120℃に加

熱処理をした。記録物に対して、カラーブリード、定着性に関する試験を下記の試験方法で行ない、その結果を表1に示した。

【0075】

【表1】

| | ブラック インク | カラーインク セット | 反応液 | 評価1 | 評価2 | 評価3 |
|-------|-------------|---------------|-----|-----|-----|--------|
| 実施例1 | 1 | 1 | 1 | A | A | べとつきなし |
| 実施例2 | 2 | 1 | 1 | A | A | べとつきなし |
| 実施例3 | 3 | 1 | 1 | A | A | べとつきなし |
| 実施例4 | 1 | 2 | 2 | A | A | べとつきなし |
| 実施例5 | 2 | 2 | 2 | A | A | べとつきなし |
| 実施例6 | 3 | 2 | 2 | A | A | べとつきなし |
| 比較例1 | 1 | 1 | 3 | A | B | べとつきあり |
| 比較例2 | 2 | 1 | 3 | A | B | べとつきあり |
| 比較例3 | 3 | 1 | 3 | A | B | べとつきあり |
| 比較例4 | 1 | 2 | 3 | A | B | べとつきあり |
| 比較例5 | 2 | 2 | 3 | A | B | べとつきあり |
| 比較例6 | 3 | 2 | 3 | A | B | べとつきあり |
| 比較例7 | 4 | 1 | 1 | A | C | べとつきあり |
| 比較例8 | 4 | 2 | 1 | A | C | べとつきあり |
| 比較例9 | 5 | 1 | 1 | A | C | べとつきあり |
| 比較例10 | 5 | 2 | 1 | A | C | べとつきあり |

【0076】<評価1：カラーブリード評価>印刷物について、色境界での不均一な色の混じりを目視で以下の基準により評価した。

A：色混じりが無く境界が鮮明であった。

B：色混じりがわずかに生じた。

C：ヒゲ状に色の混じりが発生した。

D：色境界がはっきりしないほど色が混ざった。

【0077】<評価2：加熱硬化によるインクの定着性評価>印刷物表面に、熱風乾燥炉内で120℃で10分間加熱した。加熱後、印刷物の印刷面を4Hの鉛筆で強く擦ってインクの固着性を以下の基準により評価した。

A：インクの剥離が全くなかった。

B：インクの剥離がわずかにあった。

C：インクが完全に剥離した。

【0078】「べとつき」の有無

評価3：印刷表面乾燥性評価

上記のインク組成物と反応液とを上記の表1に記載のインク組成物と反応液の組み合わせで使用し、本発明の記録装置を用いてアルミニウムシート上に印字した後、洗浄機構を駆動して洗浄処理した後に加熱機構を通した記録

物と洗浄機構を駆動せずに、すなわち洗浄処理せずに加熱機構を通した記録物との印刷表面の乾燥性を観察した。

【0079】表1より、本発明の実施例1～6は、比較例1乃至10に比して、「べとつき」がなくなり、着色剤の定着性が向上し、色混じりがなく、画像品質が一層改善されるという優れた効果が奏せられることが明らかである。

【0080】

【発明の効果】本発明は、以上詳記したとおり、二液式インクにおけるインク組成物に、熱硬化性ポリマーを含有せしめ、反応液に多価金属塩、ポリアリルアミン及びポリアリルアミン誘導体等の凝集剤を含有せしめ、そのいずれか一方に熱硬化剤を含有せしめ、記録後に加熱処理を行なうことにより、記録媒体、特に非吸収性記録媒体における記録後の「べとつき」がなくなり、着色剤の定着性が向上し、色混じりがなく、画像品質が一層改善されるという優れた効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る記録装置の一実施の形態の構成の

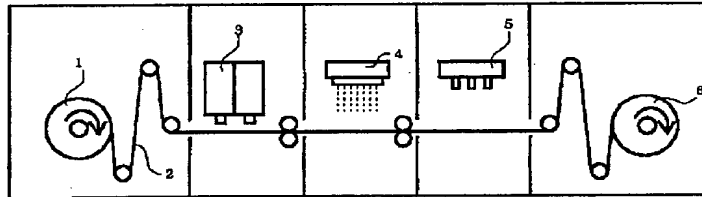
概略を示す図である。

【符号の説明】

1 記録媒体供給源
2 記録媒体

3 記録機構
4 洗浄機構
5 加熱機構
6 記録品収納部

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA05 FB01 FB04 FC01 FD06
FD07 HA42 HA44 HA46
2H086 BA53 BA55 BA59 BA60 BA62
4J039 AD01 AD03 AD08 AD10 AD14
AE04 AE06 AE08 BA15 BC07
BC33 BE01 BE12 BE25 BE33
CA06 FA01 FA02 FA04 GA24